UNIVERSITÉ DE BORDEAUX II

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

ANNÉE 1976 — THÈSE N° 713

LA POLLUTION MERCURIELLE. SA PRÉVENTION PAR LE RECYCLAGE DES PILES HgO-Zn

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement le 7 juillet 1976

PAR

Jean-François LABORDE

PHARMACIEN

DIPLÔMÉ DU CERTIFICAT D'ÉTUDES SPÉCIALES DE BIOCHIMIE CLINIQUE

DIPLÔMÉ DU CERTIFICAT D'ÉTUDES SPÉCIALES D'IMMUNOLOGIE GÉNÉRALE

ATTACHÉ DE FACULTÉ — ASSISTANT DE SCIENCES FONDAMENTALES

né le 1er janvier 1948 à Bordeaux-Caudéran (Gironde)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. R. JENSEN	*Président*
J. CANELLAS	*Juges*
G. DEVAUX	
Mme S. LARCEBAU	

— 1976 —

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX II

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

ANNÉE 1976 — THÈSE N° 713

LA POLLUTION MERCURIELLE. SA PRÉVENTION PAR LE RECYCLAGE DES PILES HgO-Zn

THÈSE POUR LE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement le 7 juillet 1976

PAR

Jean-François LABORDE

PHARMACIEN

DIPLÔMÉ DU CERTIFICAT D'ÉTUDES SPÉCIALES DE BIOCHIMIE CLINIQUE

DIPLÔMÉ DU CERTIFICAT D'ÉTUDES SPÉCIALES D'IMMUNOLOGIE GÉNÉRALE

ATTACHÉ DE FACULTÉ — ASSISTANT DE SCIENCES FONDAMENTALES

né le 1er janvier 1948 à Bordeaux-Caudéran (Gironde)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. R. JENSEN ..... *Président*

J. CANELLAS .....

G. DEVAUX ..... *Juges*

Mme S. LARCEBAU .....

— 1976 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA MERE

A MON PERE

A MES SOEURS

A MES TANTES

A MES ONCLES

A TOUTE MA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

A nos juges

Monsieur le Doyen J. CANELLAS

Directeur de l'U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques.
Professeur de Pharmacodynamie et d'Hydrologie.
Licencié ès Sciences.
Officier des Palmes Académiques.

Monsieur le Doyen vous vous êtes toujours intéressé aux problèmes concernant l'écologie et la pollution. Nous vous sommes très reconnaissants de nous avoir consacré une partie de votre temps pour juger ce travail, sachez que nous y sommes très sensibles. Nous vous en exprimons toute notre gratitude.

Madame le Professeur S. LARCEBEAU

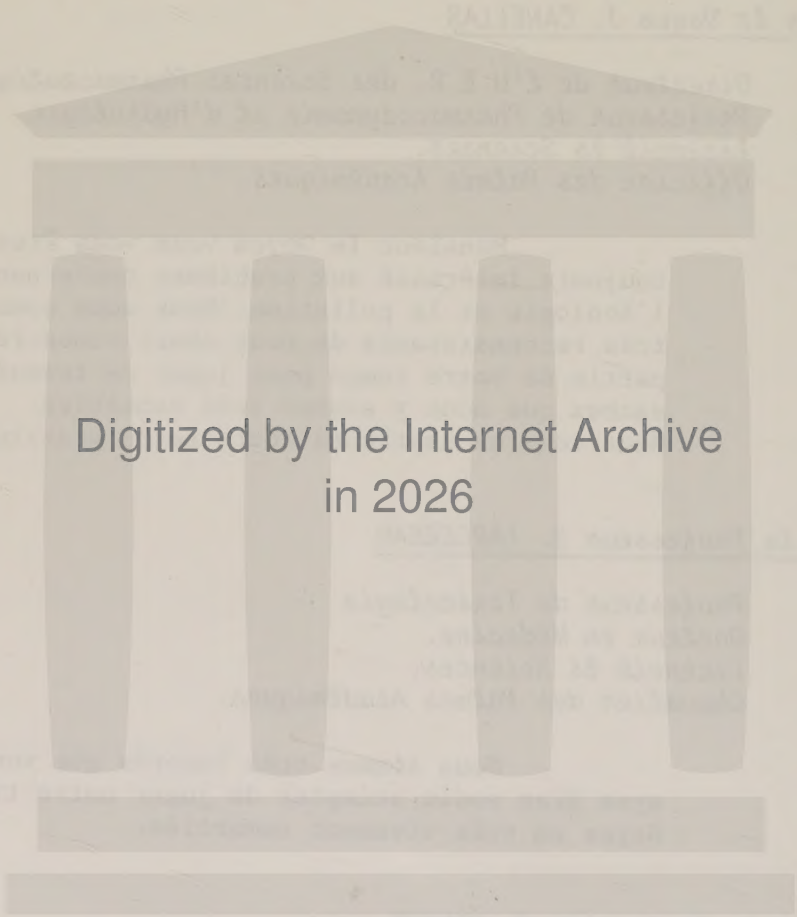
Professeur de Toxicologie
Docteur en Médecine.
Licencié ès Sciences.
Chevalier des Palmes Académiques.

Nous sommes très honorés que vous ayez bien voulu accepter de juger notre travail. Soyez en très vivement remerciée.

Monsieur le Professeur G. DEVAUX

Professeur de Pharmacie Chimique.
Licencié ès Sciences.

Nous vous exprimons nos plus profonds remerciements pour avoir bien voulu accepter d'être parmi nos juges.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547314_0029

Monsieur le Professeur Agrégé E. JOUZIER

Maître de Conférences Agrégé de Chimie Biologique.

Vous avez été notre professeur pendant nos études et vous avez réussi à nous intéresser et à nous passionner pour la biochimie.
Vous avez accepté avec beaucoup de gentillesse de juger notre premier travail. Nous vous en sommes très reconnaissants et nous vous en remercions sincèrement.

A notre Président de thèse

Monsieur le Professeur R. JENSEN

Professeur de Chimie Biologique.
Biologiste des Hôpitaux, Chef de Service.
Docteur en Pharmacie (Etat).
Docteur ès Sciences (Etat).
Chevalier des Palmes Académiques.

Vous vous êtes constamment intéressé à nous autant dans la recherche que dans la biologie clinique.

Vous nous avez dirigé, guidé et orienté dans nos travaux de recherches.

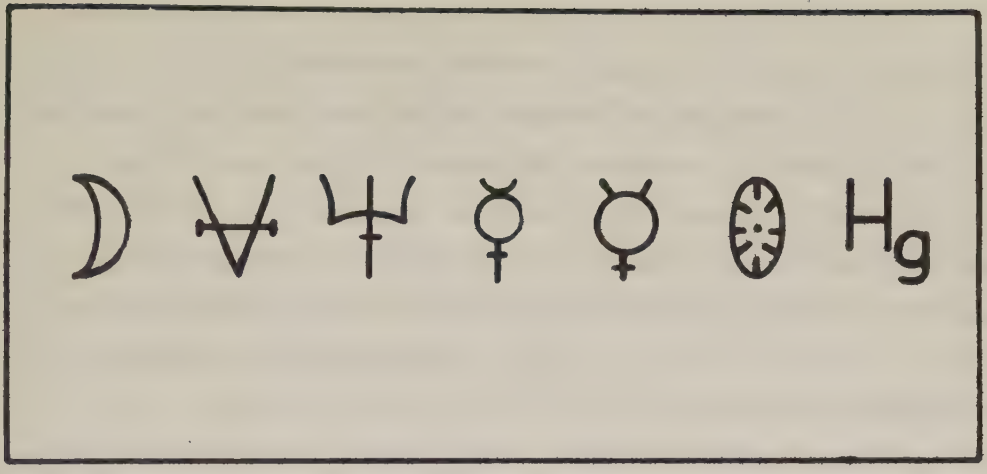
Vous nous avez donné la chaleur de votre amitié et de votre confiance depuis notre entrée au laboratoire.

Vous nous avez toujours soutenu et encouragé par des conseils judicieux .

Vous nous faites le vif plaisir de bien vouloir présider notre jury de thèse.

Nous vous en garderons une grande reconnaissance.

Veuillez trouver ci notre respectueuse admiration et nos remerciements sincères.



AVANT-PROPOS

-:-

La pollution mercurielle compte, à l'heure actuelle, parmi les problèmes les plus préoccupants du monde occidental. Les usages industriels du mercure se sont en effet considérablement accrus depuis la fin de la seconde guerre mondiale. Le mercure, élément rare de l'écorce terrestre (il occupe le seizième rang dans la liste des corps simples de la lithosphère) est principalement extrait des gisements de Cinabre ou sulfure mercurique (HgS). Les principaux pays producteurs sont l'Espagne, dont les mines d'Almaden sont les plus riches du monde, l'Italie, les U.S.A., l'U.R.S.S., la Chine et le Mexique. Ces pays fournissent à eux seuls 90 % des 10 000 tonnes consommées annuellement dans le monde.

L'extension des emplois du mercure se manifeste dans des secteurs d'activité humaine très éclectiques.
Ainsi, de forts tonnages de mercure métallique sont utilisés en électrochimie pour la synthèse de la soude caustique et du chlore, la cathode étant constituée par du mercure, en électrochimie et en métrologie pour la fabrication d'instruments de mesure (thermomètres, baromètres, appareils de contrôle et de laboratoire, piles étalons) mettant à profit les propriétés remarquables de ce métal.
Il est également employé en dentisterie pour la fabrication d'amalgame avec l'argent et l'étain et à vaste échelle dans la fabrication de peintures dites imputrescibles, de pâtes à papier, de produits de revêtement. En agriculture, les pesticides organomercuriels tels que l'acétate de phényl mercure et le silicate de méthoxy éthyl mercure sont synthétisés en grande quantité par l'industrie chimique et servent à l'enrobage des semences contre divers agents phytopathogènes.

Les dérivés minéraux du mercure servent de catalyseur dans diverses industries de synthèse telle que la synthèse d'acétaldehyde et de matières plastiques en pétrochimie. Il ne faut pas oublier l'industrie pharmaceutique qui utilisait les dérivés mercuriels comme antisyphilitiques et diurétiques. Ces médicaments sont pratiquement abandonnés aujourd'hui. La seule utilisation du mercure en thérapeutique est la fabrication du mercurochrome.

Un des emplois souvent oublié du mercure, sous forme minérale, est la fabrication des piles d'oxyde mercurique-zinc. Ces piles, utilisées dans des secteurs d'activité industrielle et de consommation courante, emploient une quantité de mercure non négligeable.

Si une grande partie du métal employé en électrochimie et en métrologie peut et pourrait être recyclée, le poids de mercure métallique perdu dans les hôpitaux canadiens par suite de la seule rupture des thermomètres a pu être estimé à six tonnes (27). Il n'en est pas de même du mercure minéral ou organique, en effet, il existe des cas où le métal est obligatoirement perdu dans l'environnement (fongicides, peintures, pâtes à papier, médicaments).

Bien que coûteux et difficile, il serait possible, dans certains cas, de recycler le mercure ionisé, ainsi cela éviterait son rejet dans la biosphère. Les gisements mondiaux s'épuisent d'année en année et ne sommes-nous pas obligés d'exploiter des gisements à teneur de plus en plus faible en mercure, alors que parallèlement, la consommation mondiale s'accroît avec l'industrialisation du tiers monde. Ainsi en 1968, les U.S.A. utilisaient à eux seuls le tiers de la production mondiale soit 3000 tonnes et en rejetaient 2100 tonnes dans l'atmosphère et les eaux (38). Comment ne pas être alarmé par les quantités ainsi déversées dans la biosphère par notre société de consommation ?

Les quantités de mercure dosées dans les océans sont à une concentration extrêmement faible (ne dépassant généralement pas 0,1 ppb) due à l'importante dilution dans la gigantesque masse d'eau que constituent les océans. Ces taux peuvent être multipliés par 5, 10 voire 100 dans certaines régions industrialisées. Des prélèvements d'eau opérés en de nombreux points du globe, au Japon, pays de la première pollution mercurielle, en Suède, en Italie, en France, au Canada ont révélé les premiers signes d'une contamination mercurielle des océans.

Aussi faut-il recycler ce qui est récupérable. L'objet de notre travail vise à mettre en oeuvre un moyen simple de récupération d'une quantité non négligeable du mercure, contenu dans les piles au mercure. En effet, qui n'a pas, un jour ou l'autre, jeté à la "poubelle" une pile au mercure, pile provenant d'un poste de radio transistor, d'une montre électrique, du flash d'un appareil photographique, d'un appareil de prothèse auditive ou d'un appareil de mesure, etc... ?
Chaque année, des dizaines de millions de piles au mercure sont ainsi dispersés dans l'environnement. La pile déchargée, devenue inutilisable, est jetée par le consommateur.

Notre but consiste à mettre au point, non seulement un mode de récupération de ces piles, mais également à extraire le mercure contenu dans la pile déchargée. Le plan d'étude adopté pour ce travail sera le suivant : en introduction, nous étudierons les propriétés physiques, chimiques et toxicologiques du mercure et de ses sels.
Dans une première partie, nous détaillerons le cycle naturel du mercure (cycle qui le transforme en méthyl mercure), la symptomatologie et les accidents entrainés par ce composé.
Dans une deuxième partie, nous envisagerons, d'une part la structure et les emplois des piles oxyde mercurique-zinc et d'autre part, les techniques mises en oeuvre pour récupérer le mercure contenu dans les piles usagées.

Deux types de techniques seront décrites :
- un traitement par voie humide précédé d'une ouverture manuelle
- une technique par voie sèche utilisant les propriétés physico-chimiques du métal et basée sur la construction de la pile.

Enfin, nous comparerons les résultats obtenus par ces deux procédés et nous envisagerons un système adaptable à l'industrie ainsi qu'une brève prospective.

Nous ne saurons terminer cet avant-propos, sans remercier tous ceux qui, par leurs compétences et leurs connaissances, nous ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur JENSEN, trouvant anormal et abérrant de disperser ainsi un métal considéré comme rare, cher et toxique, nous proposa ce sujet de thèse.
Depuis notre arrivée au laboratoire, voici maintenant près de quatre années, il ne nous a ménagé ni son temps, ni ses conseils malgré ses lourdes fonctions hospitalo-universitaires. Grâce à sa grande compétence et à ses encouragements constants, il a su nous intéresser à la recherche et nous a permis de présenter un travail original.

Nous lui exprimons, ici, notre profonde gratitude.

Nous ne saurons oublier tous nos camarades du laboratoire de Biochimie Analytique qui ont participé à l'élaboration de ce travail.

Nos remerciements vont en particulier à Mademoiselle QUATTROCCHI pour l'aide technique qu'elle nous a apportée, à Monsieur LAIN toujours présent dans les moments difficiles et à Mademoiselle DUBUCQ qui, avec beaucoup de gentillesse et de patience, a assuré la dactylographie de ce travail.

I N T R O D U C T I O N

-:-

Le mercure fut découvert dès la plus Haute Antiquité et distingué par sa remarquable propriété d'être un liquide très dense à éclat argenté : il fut l'un des sept premiers "métaux" connus et extraits. Ainsi a-t-on retrouvé du mercure sur les bijoux d'or et d'argent enfouis dans les tombes égyptiennes du XVIe et XVe siècle avant Jésus-Christ.

La connaissance de ce corps n'apparait que beaucoup plus tard en Europe où son existence est notifiée dans les papyrus trouvés à Thèbes et datant du VIIe siècle avant Jésus Christ. Sa nature étant mal définie, il n'était pas classé parmi les métaux au sens auquel nous l'entendons aujourd'hui.

Dans le minerai, il est souvent associé à l'argent et de ce fait, considéré comme un proche parent ainsi qu'en témoignent ses différents noms grecs αργυρον χυτογ (argent liquide) et latins *hydrargyrum* (eau-argent), *argentum vivum* (vif argent). Le terme de mercure ne commença à être employé qu'au XVIIe siècle, en effet, il était donné aux métaux connus à cette époque, des noms de planètes : le Soleil pour l'or, la Lune pour l'argent, la Terre pour l'antimoine, Saturne pour le plomb, Vénus pour le cuivre, Mars pour le fer et Jupiter pour l'étain. Le schéma de la page 1 représente les symboles utilisés successivement pour désigner le mercure de l'Antiquité à nos jours (24).

I - LE MERCURE ET L'ALCHIMIE

Le mercure a joué un grand rôle dans le développement de la physique, de l'alchimie puis de la chimie. Les "Anciens" le croyaient constitué par de l'argent liquide et espéraient, par des moyens calorifiques simples, le convertir en or.

Sa propriété particulière de dissoudre l'or et son caractère liquide à température ambiante frappaient les imaginations. Pour les alchimistes du Moyen Age, le mercure était de l'or vivant et la mère des métaux : ils voyaient en lui "un des esprits métalliques, l'essence de tous les métaux, le principe qui leur donne l'éclat" (69).

L'activité des alchimistes du Moyen Age était orientée vers la recherche de la Pierre Philosophale. Ils s'adressaient au mercure et à ses sels, non seulement comme métal à transmuter, mais également comme ingrédient essentiel de la "poudre de projection". Les transmutations les plus célèbres du mercure en or, rapportées dans la littérature, furent réalisées par l'écrivain public Nicolas FLAMEL dont la subite richesse fut expliquée par la découverte de la Pierre Philosophale. Nous citerons également celles rapportées par le médecin et chimiste du XVIIe siècle VAN HELMART, célèbre pour ses nombreuses autres découvertes : le suc gastrique, le gaz carbonique, le thermomètre. Citons également les transmutations auxquelles ont assisté HELVETIUS et le philosophe SPINOZA en 1667 (78).

Si beaucoup d'alchimistes n'ont pu opérer la conversion du mercure en or, ils ont du moins fait connaître ses principaux composés et les chimistes l'ont utilisé pour isoler et manipuler les gaz. Grâce à lui, LAVOISIER a pu réaliser la célèbre expérience qui l'a conduit à l'élaboration de la loi fondamentale de la chimie et à l'éclaircissement de la composition de l'air.

Transmuter le mercure en or, idée abérrante et utopique au premier abord, s'est révélée en partie réalisable aujourd'hui.

Le mercure et l'or sont voisins dans le tableau périodique des éléments. L'existence d'isotopes du mercure dont le poids atomique est proche de celui de l'or a conduit les physiciens à envisager de transmuter le mercure en or.

On sait aujourd'hui que l'isotope 197 du mercure ($^{197}_{80}$Hg) se désintègre par capture électronique pour aboutir à de l'or 197 stable ($^{197}_{79}$Au) (69) :

$$^{197}_{80}\text{Hg} \xrightarrow{e^-} {}^{197}_{79}\text{Au}$$

II - LE MERCURE ET LA PHYSIQUE

Du point de vue physique, le mercure est un véritable paradoxe de la nature : c'est un métal mais c'est un métal liquide. Sa structure examinée aux rayons X montre que le mercure à l'état liquide et à l'état solide possède une symétrie hexagonale et conserve cette propriété jusqu'à 250°. Le liquide conserve ainsi un résidu de la structure solide et peut être considéré comme un solide dégénéré.

Le mercure a une densité élevée D = 13,56. Cependant, comme il possède une tension interfaciale importante, il peut flotter sur l'eau lorsqu'il est suffisamment divisé.

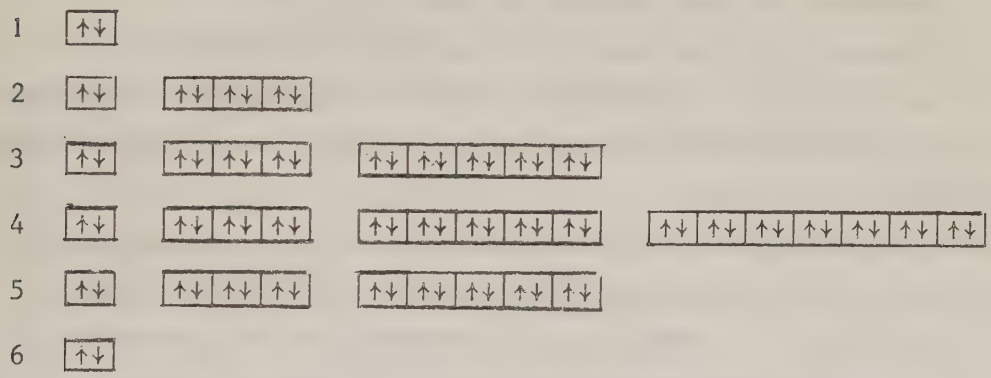
Il est le plus fusible de tous les métaux : sa température de solidification se situe à -38,87°C, son point d'ébullition est à +357,25°C. Le changement de volume qui se produit lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état solide est très faible : il est inférieur à 5 %.

Le mercure est le seul élément, excepté les gaz rares, à posséder une vapeur monoatomique à température ordinaire.

La volatilisation n'étant pas arrêtée par la congélation, il possède une tension de vapeur élevée.
Le mercure liquide est, après le bismuth, le métal dont la resistivité électrique est la plus élevée : le liquide n'est donc pas un bon conducteur d'électricité.
Cependant le mercure solide à -276 K est 1000 millions de fois plus conducteur que le mercure à 0°C (60).
La conductibilité thermique du mercure liquide est une des plus faibles parmi celle des métaux. Cependant, il est utilisé en métrologie surtout pour son caractère liquide.
Le mercure n'est pas solubilisé dans la plupart des liquides. Au contraire, il solubilise de nombreux métaux dès la température ambiante : cette solubilité est faible cependant, seuls font exception le plomb, le zinc, le cadmium, le gallium, le thallium et l'indium (métaux voisins du mercure dans la classification périodique) ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux.
Le pouvoir que possède le mercure de former des amalgames avec l'or et l'argent, est connu depuis les temps les plus reculés. Cette propriété a été mise à profit pour l'extraction des métaux précieux de leurs mélanges.
Les amalgames d'argent, très utilisés en dentisterie, associés au cadmium, sont liquides si la proportion d'argent est inférieure à 10 % et solides au-delà.
La vapeur du mercure possède également un intérêt considérable ; l'excitation par l'arc électrique fournit un spectre de raies très étendu : plus de 600 raies ont été classées entre 74,6 nm et 3997 nm. Les raies les plus utilisées en pratique s'étalent entre 165 nm et 735 nm. Ce spectre de raies a permis d'étudier la région ultra-violette et de découvrir l'effet Raman.
La raie verte à 546 nm est située au maximum de sensibilité de l'oeil et sert à l'étalonnage de spectrophotomètres (69)

III - LE MERCURE ET LA CHIMIE

Le mercure appartient au groupe II B de la classification de MENDELEIEFF, dans le même sous groupe que le zinc et le cadmium. La masse atomique du mercure est de 200,61 et son numéro atomique de 80. Sa configuration électronique fondamentale est : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^{14}$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$.



Le mercure possède donc sur sa couche externe, en position 6s, 2 électrons ($6s^2$) qui sont, à l'état fondamental dans une même case quantique donc à spins opposés. Ces électrons sont mobilisés en même temps : ce fait domine toute la chimie des métaux, sauf chez les organomercuriels où les électrons sont mobilisés un par un. Mais si les propriétés physiques en font déjà un métal particulier, cette particularité est accentuée dans ses propriétés chimiques.

Si les éléments du sous-groupe II B (zinc, cadmium) sont strictement bivalents, le mercure édifie quelquefois des composés où il semble monovalent. La détermination des masses moléculaires de ses combinaisons montre qu'elles résultent de l'union de 2 Hg divalents : dans ce cas, il s'agit en réalité d'un ion diatomique et bivalent, les deux atomes de mercure étant liés par une liaison de covalence $(-Hg-Hg)^{2+}$.

Le mercure forme de préférence des liaisons covalentes plutôt que des liaisons ioniques : ceci explique le faible degré d'ionisation de certains de ses sels. Nous considérons donc deux séries :

- les composés mercuriques où le mercure figure sous forme d'ion divalent Hg^{2+} ;
- les composés mercureux dans lesquels le mercure est sous forme d'ion diatomique et bivalent, chaque atome ne possèdant qu'une valence active Hg_2^{++}.

L'existence de ces deux formes ionisées du mercure a pu être démontrée par OGG dans l'étude des équilibres d'échange ionique entre un grand excès de mercure métallique et une solution d'azotate d'argent (67).

Les sels mercuriques sont facilement réduits à l'état mercureux et presque aussi aisément à l'état de mercure par pratiquement tous les métaux. Son potentiel d'oxydoréduction est supérieur à celui de tous les métaux exceptés ceux de l'argent, du palladium et de l'or.

En solution aqueuse, les potentiels normaux d'oxydo-réduction correspondant aux couples suivants ont été déterminés à 25°C (60-69) :

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg \qquad E^\circ = +0{,}85 \text{ volt}$$

$$(-Hg-Hg)^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2\,Hg \qquad E^\circ = +0{,}79 \text{ volt}$$

$$2\,Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+} \qquad E^\circ = +0{,}92 \text{ volt}$$

a) Les composés minéraux du mercure :

Les changements de couleur de l'iodure, du sulfure et de l'oxyde ont suscité bien des travaux. Les colorations différentes de ces dérivés dépendent de la taille des particules.

Ainsi celle de l'oxyde rouge a une taille de 10 à 20 µ, tandis que la taille des particules de l'oxyde jaune est inférieure à 2 µ. La pulvérisation de l'oxyde rouge transforme ce dernier en oxyde jaune. Inversement l'oxyde jaune chauffé devient rouge et repasse au jaune quand on le refroidit. Les changements de coloration du sulfure et de l'iodure sont explicables par les mêmes phénomènes (69).

Le mercure se place également à part vis-à-vis des autres éléments de sous groupe II B, que sont le zinc et le cadmium. Mais si les halogénures mercuriques sont beaucoup moins solubles, le cyanure mercurique est au contraire 500 fois plus soluble que le cyanure de cadmium et 10000 fois plus soluble que celui de zinc. Les sulfures de zinc et de cadmium sont faiblement solubles, alors que le cinabre HgS est totalement insoluble. La solubilité dans l'eau du chlorure mercureux ou calomel est très faible, cette dissolution est accompagnée d'une ionisation et d'une dismutation en ions mercuriques.
Au contraire dans le cas du chlorure mercurique dont la solubilité dans l'eau est plus importante (66,8 g/l à 25°C), la dissolution s'accompagne d'une très faible ionisation (1 molécule sur 10^{14} est ionisée en solution aqueuse à 25°C). Cette propriété est exploitée dans le dosage des ions chlorures par le nitrate mercurique, méthode de VOTOCECK. Notons toutefois que les solutions de $Hg\ Cl_2$ ont, par suite de l'hydrolyse du sel, un caractère légèrement acide même à froid.

Cette hydrolyse se ferait suivant le mode (69) :

$$2\ Hg\ Cl_2 + H_2O \rightleftarrows (Hg\ Cl_2, HgO) + 2H^+ + 2\ e^-$$

Cette hydrolyse est accentuée pour le sulfate mercurique qui, mis en contact avec l'eau, devient acide et laisse déposer une poudre jaune connue sous le nom de "turbith mineral".

En présence d'un excès d'eau, l'hydrolyse du "turbith mineral" peut être complète.
La majorité des sels mercuriques est peu soluble dans l'eau, exceptés le chlorure, le cyanure et le nitrate. Pour ce dernier la solubilisation est obtenue par adjonction d'une grande quantité d'HNO_3. Ainsi le HgS est le sel le moins soluble de l'analyse qualitative. Le nitrate mercureux $Hg_2(NO_3)_2$, $2H_2O$ constitue le sel le plus soluble du mercure "monovalent", mais cette solubilisation est accompagnée de son hydrolyse (60-69).

b) Les composés organiques du mercure :

Le mercure possède à un très haut degré, la faculté de former des liens de covalence avec le carbone. Aucun métal ne donne d'exemples aussi divers que le mercure quand il s'associe au carbone et notamment quand il se substitue à l'hydrogène lié au carbone (mercuration).
L'énergie de liaison entre le carbone et le mercure n'est pas très élevée ; cependant, il existe une contradiction manifeste entre l'affinité du mercure et du carbone et la valeur particulièrement faible de cette énergie de liaison obtenue par calcul. Dans ces combinaisons mercurielles, l'élément métallique possède toujours la valence 2.

Les organomercuriels synthétisés peuvent être classés en deux catégories distinctes :

1) Un premier groupe quantitativement le plus important est celui des "semi-organomercuriels". Leur formule générale est R-Hg-X, où R est un radical organique et X l'anion minéral ou organique. Ces substances sont considérées comme des "métaux organiques" avec délocalisation des électrons célibataires.
Le carbone du radical aliphatique ou aromatique est lié au mercure par une liaison de covalence, liaison de forte enthalpie.

Il fut estimé pendant longtemps que le mercure utilisait ses orbitales atomiques 6*s* et 6*p* dans la formation des 2 liaisons colinéaires. On invoque maintenant l'implication des orbitales 5*d*. Les propriétés de composés R-Hg-X dépendent beaucoup de la tendance des atomes ou groupements X à former des liaisons de covalence avec le mercure. Quand X est très électronégatif, comme le fluorure, le chlore, le nitrate, le sulfate, il a une grande tendance à exister sous forme ionisée (18-59).
C'est dans ce groupe que se trouvent les dérivés du méthyl mercure, de l'éthylmercure, du méthoxy ou éthoxyéthyl mercure, du phényl mercure. Les dérivés du méthyl mercure sont plus ionisés que ceux du phényl mercure. Ceci est explicable par l'effet inductif des groupements méthyl : le méthyl étant un donneur d'électrons, le mercure tend à devenir neutre et la liaison Hg-X a de ce fait une tendance plus nette à être coupée, entraînant l'ionisation possible de la molécule : $(Hg\text{-}CH_3)^+$, Cl^-. Au contraire, les groupements phényl ont tendance à prendre des électrons, donc à augmenter la charge du mercure qui retient plus facilement le groupement Cl^- et par conséquent est moins ionisé.

2) Le deuxième groupe est celui des "diorgano-mercuriels" pour lesquels les deux valences du mercure sont en relation directe avec des radicaux organiques de type alkylé ou arylé. Ces produits ne répondent pas directement aux réactions ioniques du mercure. Les plus connus sont le diméthyl et diéthyl mercure.

IV - LE MERCURE ET LA THERAPEUTIQUE

A la fin du XIVe siècle, le mercure figurait parmi les huit plus grands médicaments.

Il a été crédité de propriétés curatives bien définies.
D'abord ses propriétés antiphlogistiques : il favorise les secrétions, par exemple la salivation et la sécretion sudoripare, c'est également un laxatif (mercure liquide) et un purgatif (calomel) : il permet de supprimer les spasmes intestinaux. Il a des propriétés antiseptiques et antiparasitaires et il aurait enfin des propriétés topiques.
Le mercure a été proposé contre toutes les maladies vénériennes. A cette époque, étaient réunies sous la même dénomination, toutes les maladies des muqueuses et des organes sexuels. C'est pour les traiter qu'il fut employé sous toutes ses formes, y compris en fumigations destinées à provoquer des salivations abondantes.

En 1970, ABADIE proposa d'employer le cyanure mercurique en injection intra-veineuses : ce fut là un des grands médicaments contre la syphilis. Il n'est pas totalement oublié aujourd'hui dans certaines formes de syphilis où il garde une petite place dans la thérapeutique (4).
"L'onguent gris", d'autre part, avait pour effet de soulager les patients de certaines démangeaisons (15).

Vers 1950, l'emploi du mercure fut proposé sous forme de sels organiques : ce furent des diurétiques merveilleux. Ainsi, les vieux médicaments d'antan renaissaient mais avec le bénéfice de formes modernes de préparation, c'est dire la place de choix qu'occupait le mercure dans la pharmacopée.

Aujourd'hui, seules restent employées quelques lotions antiseptiques - le merseptyl, le sel de sodium, la dibromo-hydroxymercuri-fluorescéine ou "Mercurochrome" - quelques dérivés diurétiques tel que le "Neptal" ainsi que l'amalgame bien connu en chirurgie dentaire.

La carrière thérapeutique du mercure est presque terminée mais elle fut brillante et méritait d'être portée à son actif.

V - LE MERCURE ET LA TOXICOLOGIE

Il faut distinguer les propriétés toxicologiques du métal et de ses sels. Ainsi, le mercure métallique absorbé par voie bucale ne provoque aucune intoxication, il a seulement un effet laxatif. Au contraire, le mercure possédant une tension de vapeur élevée entraine des intoxications chroniques connues sous le nom d'hydrargisme : des vapeurs de mercure ou des particules finement divisées peuvent être absorbées, soit par voie cutanée, soit par voie pulmonaire.

L'hydrargisme est, avec le saturnisme, la maladie professionnelle la plus anciennement connue (tableau n°2 des maladies professionnelles) et reconnue sur le plan social. Dès l'antiquité romaine, chez les ouvriers travaillant à l'extraction et au traitement du minerai, des intoxications chroniques furent remarquer dont les symptômes les plus caractéristiques étaient constitués d'accidents digestifs et nerveux.

Aujourd'hui encore, les ouvriers qui manipulent industriellement le mercure (fabrication des appareils de métrologie, des appareils électriques, fabrication d'explosifs au fulminate, industries chimiques diverses, telle que la fabrication de la soude et du chlore) sont particulièrement exposés à ce genre d'intoxication chronique (65).

La symptomatologie de l'hydrargisme débute par une salivation importante avec stomatite, apparition d'un liseré de Burton au niveau des gencives. Il est caractérisé également par une diarrhée et un syndrome néphrétique, ainsi que par des troubles nerveux avec apparition d'un tremblement particulier et des troubles psychiques se traduisant par une excitabilité et une hypersensivité, des convulsions parfois mortelles connues sous le nom de Calambres ou Stolzi (61).

Ces troubles n'apparaissent que lorsque la concentration des vapeurs de mercure dans l'atmosphère est supérieure à 1,25 mg de mercure par m^3 d'air à 20°C. L'âge, le sexe, la susceptibilité individuelle et la condition physique de chaque personne jouent énormément lors de l'exposition aux vapeurs de Hg.

La même symptomatologie est observée lorsque le mercure est absorbé par voie cutanée. La pommade mercurielle, l'onguent gris employés en friction ont occasionné les mêmes troubles : l'examen histologique montre que la couche cutanée hypodermique n'est pas pénétrée par le mercure, mais que les voies d'absorption sont les orifices des bulbes pileux et des glandes sébacées (15).

D'une façon générale, les ions mercuriques sont plus toxiques que les ions mercureux. Leurs dérivés sont presque toujours à la base des intoxications aigues rencontrées de nos jours. Cette action est d'autant plus marquée que la solubilité du sel dans l'eau est plus grande.

L'ion mercurique possède en effet, une action particulièrement caustique et nécrosante sur les muqueuses. Parmi les sels les plus couramment utilisés, encore actuellement, tant sur le plan industriel qu'agricole ou même domestique, figure le bichlorure de mercure ($HgCl_2$), encore appelé, non sans raison, "sublimé corrosif". Ce dérivé possède ses lettres de noblesse dans l'histoire du crime puisqu'il est supposé être le poison des BORGIA, la poudre de succession des BRINVILLIERS et, ... pourrait être a l'origine de la mort de NAPOLEON ier (38-15). Combien d'accidents thérapeutiques n'a-t-il pas provoqués au siècle dernier, lors du traitement des fièvres puerpérales du post-partum ?

L'action toxique du sublimé corrosif est double :

- d'une part, l'ion Hg^{2+} en se liant aux groupements thiols et disulfurés des protéines, provoque leur désorganisation. Il inhibe les enzymes à groupes disulfurés (d'où les propriétés antiseptiques et coagulantes du $HgCl_2$).
- d'autre part, l'hydrolyse du $HgCl_2$ entraîne la libération de protons, provoquant une action nécrosante due à l'acidité libérée : $2\ HgCl_2 + H_2O \rightarrow (HgCl_2, HgO) + 2H^+ + 2Cl^-$

L'action caustique locale résultera de la libération des protons et agira donc comme un acide. Introduit par voie buccale, il sera à l'origine des gingivites et des inflammations oesophagiennes.

La symptomatologie de l'intoxication aiguë résultera de ces deux actions combinées :

1) poison tissulaire puisque désorganise la structure protéidique cellulaire et inhibe les enzymes cellulaires : les organes les plus sensibles à cette action, donc lésés en priorité, seront les organes d'élimination (foie et reins). On observe au niveau des reins une irritation de l'épithélium, une nécrose tubulaire et une desquamation entraînant une néphrite aiguë avec oligurie et même anurie. Si le rein ne peut régénérer son épithélium, la mort survient par rétention urémique. Au contraire, si le rein peut régénérer l'épithélium, la néphrite évoluera vers la guérison. Il est à noter également une action hémolysante des globules rouges par les sels de mercure par inhibition des enzymes de la glycolyse anaerobie, blocage du glutathion réductase, perte de K^+ et entrée de Na^+ dans le globule rouge (46).

2) Lésions caustiques des muqueuses digestives :

- primaires dues à l'absorption du sel mercurique provoquant les lésions caustiques locales (buccales et oesophagiennes).

L'hydrolyse du chlorure mercurique en présence de l'acide chlorhydrique gastrique sera partiellement inhibée par l'excès d'ions chlorures d'une part et par l'acidité gastrique d'autre part.

- secondaires dues à l'élimination du sel par voie intestinale et gastrique. Après administration parentérale d'$HgCl_2$, on retrouve du $HgCl_2$ au niveau du tube digestif. Cette localisation secondaire entraîne des phénomènes irritatifs conduisant à des vomissements, des diarrhées et une stomatite généralisée.
Les mécanismes exacts du transfert du Hg vers le tube digestif sont mal connus. Il semble que les dérivés mercuriels soient secrétés dans le tube digestif par les muqueuses gastriques et intestinales, cependant il y aurait une saturation rapide de la voie d'excrétion fécale du mercure (16-37).

Parmi les autres dérivés minéraux solubles encore utilisés aujourd'hui et susceptibles de provoquer des accidents, figure le nitrate mercurique ou nitrate acide $Hg(NO_3)_2$ utilisé pour l'opération dite de "secrétage des peaux" à laquelle sont soumises les peaux de lapin afin d'assurer leur transformation en feutre : le but étant de faire adhérer les poils entre eux. Des accidents cutanés sont souvent observés chez les ouvriers travaillant au traitement de ces peaux.

Les dérivés insolubles du mercure devraient, à priori, être dépourvus d'action toxique puisque non ionisés. L'expérience montre qu'ils peuvent, dans certaines conditions, le devenir. Ainsi, la dissolution du calomel ou chlorure mercureux, dont la solubilité dans l'eau est très faible, s'accompagne, dès la température ordinaire, de son ionisation suivie de sa dismutation en ion mercurique et mercure métallique :

$$Hg_2Cl_2 \text{ solide} \rightleftarrows Hg_2Cl_2 \text{ dissout} \rightleftarrows 2\,Cl^- + Hg_2^{2+}$$

$$Hg_2^{++} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg$$

L'absorption de tels dérivés entraîne donc la même symptomatologie que précédemment. D'autre part, cette dismutation en ion mercurique et mercure peut être obtenue par le chlorure de sodium, les sels alcalins et l'acide cyanhydrique, ce qui en fait trois incompatibilités physiologiques classiques dans les préparations médicamenteuses. Les dérivés du mercure minéral (bichlorure de Hg, cyanure de mercure, etc...) donnaient d'excellents résultats en tant que bactéricides (d'où leur emploi comme antisyphilitique en thérapeutique). Il faut remarquer que le cyanure mercurique utilisé encore en thérapeutique dans les traitements antisyphilitiques, est composé de deux groupements très toxiques : l'ion mercurique d'une part et, le cyanure d'autre part. Le $Hg(CN)_2$ ne donne pas les réactions de l'anion cyanure et le mercure est dissimulé à la plupart de ses réactions analytiques telles que celles utilisant l'iodure ou la potasse. De plus, contrairement aux autres sels mercuriques, il ne coagule pas les matières protéiques, ce qui conditionne ses possibilités d'emploi en injections intraveineuses ; ce sel est cependant décomposé intégralement in vivo en mercure qui se fixe sur les matières protéiques et en HCN qui est libéré.

On tenta ensuite d'étendre l'usage des sels mercuriques comme pesticides et fongicides en agriculture, pour l'enrobage des semences. Leur emploi dut être abandonné devant les nombreux accidents mortels causés en Irak, au Pakistan et au Guatémala, chez les exploitants agricoles qui, au lieu de semer le grain, l'utilisaient en farine de boulangerie (7-21).

On s'est alors attaché à synthétiser des dérivés mercuriels à moindre toxicité et à activité accrue. Nous avons vu précédemment que le mercure possèdait, à un très haut degré, la faculté de former facilement des liens de covalence avec le carbone.

L'introduction du mercure dans une molécule organique peut être réalisée à partir du métal lui-même ou de l'un de ses sels.

Les organomercuriels synthétisés peuvent être classés en trois catégories distinctes :

- ceux à activité antiseptique dominante,
- ceux à action diurétique,
- ceux utilisés en agriculture comme antifungiques.

Les organomercuriels à action pesticide et antifungique sont quantitativement les plus utilisés. Leur action antifungique est remarquable car anhile électivement la croissance des spores. Cette propriété est mise à profit dans la protection des arbres fruitiers, de certaines légumes, de la conservation des graines (semences) et comme conservateurs de pâtes à papier.
L'industrie moderne et notre société de consommation amène donc par ce moyen une dispersion de ce métal dans le milieu naturel.

Il a été démontré que la combustion du charbon, plus généralement des combustibles fossiles provenant de la décomposition de la matière organique à laquelle le mercure est ordinairement associé, constitue également une voie non négligeable de dispersion. Le risque est cependant limité, le temps moyen de résidence du Hg dans l'atmosphère, pouvant être évalué à deux ans environ (4).

° ° °

PREMIERE PARTIE

LE CYCLE NATUREL DU MERCURE

CHAPITRE I

LA METHYLATION DU MERCURE DANS LA BIOSPHERE

Un mécanisme de pollution particulier et inattendu, tant par l'origine des dérivés en cause que par leur action toxicologique, apparut voici 25 ans lors des accidents de Minamata au Japon.

Pour bien comprendre le mécanisme de contamination de l'environnement par le mercure, il est indispensable de connaître le cycle biogéochimique du mercure dans la biosphère.

I - LE CYCLE NATUREL DU MERCURE DANS LA BIOSPHERE

1°) Déplacement du mercure dans le milieu naturel :

Le mercure qui est à prédominance sédimentaire existe à des taux très faibles, dans les roches superficielles : les taux sont estimés entre 0,01 et 0,15 mg/kg = 0,01 à 0,15 ppm. Les origines du mercure "naturel" rencontré dans la biosphère proviennent principalement de deux sources :

- des éruptions volcaniques ;
- de l'érosion hydrique par lixivation des roches superficielles (4-74-75).

Il est à remarquer que 99 % des gisements mercurifères sont localisés dans des zones d'instabilité sismique.
Les quantités de mercure sont ainsi entraînées par les eaux de ruissellement dans les cours d'eau puis dans les océans. Ces taux sont relativement faibles et ne représentent aucun danger. A cette source naturelle de mercure s'ajoute le métal et ses sels rejetés par l'industrie et l'agriculture provoquant une surcharge de l'hydrosphère. Les nombreux échantillons d'eau de mer prélevés en différents points du globe, montrent que les teneurs en mercure sont constantes et ne dépassent généralement pas la valeur moyenne de 0,1 ppb (4-92-96). Ces taux sont multipliés par 4 ou 5 dans des zones littorales où sont rejetés les effluents industriels et domestiques des grands centres urbains. Il est cependant difficile de déterminer une concentration dite "normale" de mercure dans les eaux de surface ; les variations étant en effet considérables. Pourtant des taux plafonds ont été atteints dans certaines régions côtières où des seuils 15 à 20 fois supérieurs au taux moyen admis ont été dosés (92). Lacs, rivières, fleuves, estuaires, régions côtières ainsi que flore et faune peuplant ces eaux sont directement intéressés par les méfaits de cette pollution industrielle, agricole et domestique. Le transport du mercure dans l'atmosphère est également non négligeable. L'atmosphère reçoit des quantités importantes de mercure provenant de la combustion du charbon et du pétrole, du traitement des minéraux en général et des éruptions volcaniques (103). Soumis dans l'atmosphère aux diverses turbulences et à l'action des vents, le mercure se répartit sur de vastes zones. Par simple retombée ou entraîné par les pluies et les brouillards, il retombe sur le sol ou se dépose dans les mers et les océans (4).

Cette libération de Hg dans l'atmosphère correspond à une faible charge polluante, comparée aux fuites de mercure utilisé en industrie et en agriculture. Cependant, HAMMOND (43) objective que la quantité annuelle de mercure libérée par les activités humaines dans les mers et les océans en représente qu'une dose inférieure à 1 % de la quantité totale du mercure naturel.

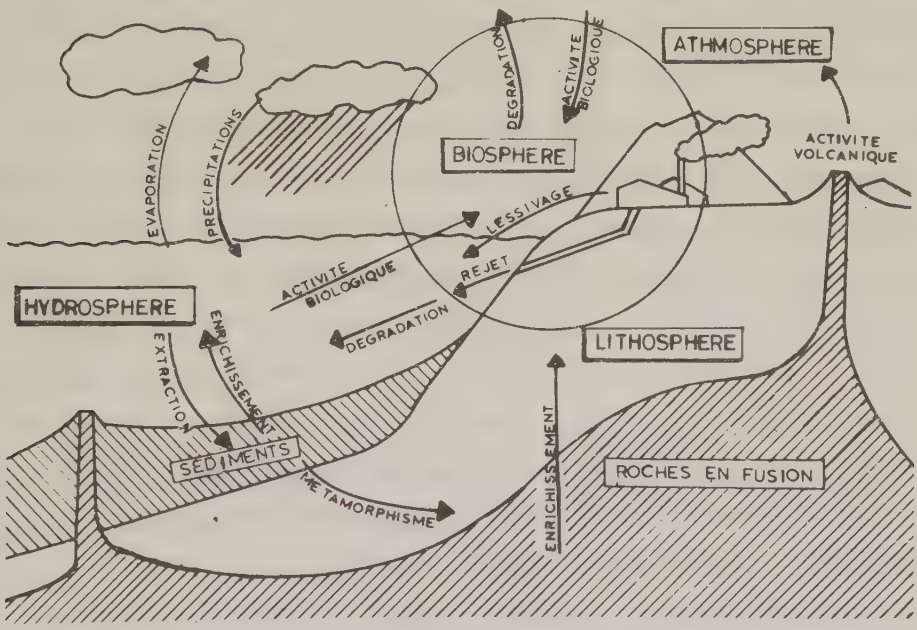


Figure n° 1 : Le cycle biogéochimique du mercure

2°) Les principales sources de pollution mercurielle : l'industrie et l'agriculture

Les sels mercuriques, extrêmement toxiques du fait de leur solubilité dans l'eau, contaminent essentiellement les écosystèmes aquatiques. Cependant, leurs emplois industriels sont restreints et localisés.

Beaucoup plus répandus dans les domaines industriels et agricoles, les dérivés organomercuriels sont caractérisés par une toxicité aiguë pour une concentration relativement faible.

Entre 1950 et 1975, de nombreux exemples de pollution alimentaire provoqués par l'ingestion de céréales traitées par des fongicides organomercuriels amenèrent des chercheurs de nombreux pays à connaître et à analyser les causes et les conséquences de l'emploi abusif de ces dérivés. Les travaux les plus fructueux dans ce domaine furent établis en Suède.

Au début des années 1950, les zoologistes suédois constataient l'extinction quasi complète de certaines espèces d'oiseaux de proies. D'autre part, ils constataient une diminution inquiétante du nombre des oiseaux sauvages. Des causes de contamination et d'empoisonnement de leur nourriture furent, de prime abord, suspectées. Ce n'est que quelques années plus tard que la conclusion formelle fut apportée par BERG, JOHNELS et WESTERMARK & Coll. (8). Ces derniers ne cernèrent la cause qu'après avoir dosé le mercure dans les plumes de ces oiseaux. La comparaison des teneurs en mercure entre les plumes de ces oiseaux et les plumes d'oiseaux de la même espèce naturalisés et exposés dans les musées suédois apporta la preuve de la contamination des aliments par le mercure.
Ils établirent qu'entre 1840 et 1940, le contenu en mercure des plumes était remarquablement constant. A partir des années 1940, on constatait une augmentation continue du taux en mercure des plumes, coïncidant avec l'apparition en agriculture, de l'utilisation de méthyl mercure comme pesticide et fongicide pour l'enrobage des semences (100).

Le gouvernement suédois bannit l'usage du méthyl mercure en agriculture. Depuis cette époque, la concentration en mercure du plumage des oiseaux fut en nette régression et disparut presque totalement. La Suède crut alors avoir trouvé la parade et être débarrassée à jamais de ce problème de contamination alimentaire par le mercure (12).

3°) La découverte d'un cycle biologique du mercure :

a) Historique

Au début des années 1960, l'attention des hygiénistes suédois fut attirée par un problème écologique inattendu et très particulier : les poissons d'eau douce et en particulier les brochets, vendus sur les marchés suédois renfermaient des teneurs en mercure élevées, souvent de l'ordre de 1 ppm (exprimé par rapport au poids sec). Ce taux dépassait de deux fois la limite admise dans l'alimentation humaine.

Ainsi, JOHNELS et WESTERMARK (50) établirent que la contamination de la faune aquatique provenait du rejet dans les cours d'eau et les lacs, d'effluents de l'industrie du papier. Les papeteries utilisaient, en effet, du phényl mercure comme antifungique dans la préparation des pâtes à papier et des pulpes de cellulose.

Par chromatographie en phase gazeuse, l'analyse du composé mercuriel contenu dans le tissu musculaire de ces poissons révéla sa nature exacte : du méthyl mercure (94). Parallèlement, les dosages du mercure dans les rivières et les lacs en cause mirent en évidence que non seulement la pollution atteignait les lacs situés en amont des usines de pâtes à papier, mais également ceux situés en aval de ces usines, régions où aucune industrie polluante n'existait. Comment alors expliquer qu'en utilisant du phényl mercure comme fongicide on retrouve du méthyl mercure dans les poissons ?

b) La découverte de la méthylation naturelle du mercure

Dans le même temps, JENSEN et JERNOLOW (48) établissent que le mercure métallique, minéral ou organique, rejeté en milieu aquatique peut être méthylé par certains micro-organismes des sédiments.

Ils postulent les deux réactions suivantes :

$$1)\ Hg^{++} + 2R\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}Hg\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}Hg^{+}$$

$$2)\ Hg^{++} + R\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}Hg + \overset{R\text{-}CH_3}{\rightarrow} CH_3\text{-}Hg\text{-}CH_3$$

Ils montrent en laboratoire que l'apparition de méthyl mercure est bien un phénomème biologique et non un phénomène purement chimique. Ils observent, en effet, un ralentissement, puis une inhibition de la synthèse en méthyl mercure, pour une trop forte concentration du milieu d'expérience en mercure minéral : ceci prouve bien qu'il s'agit d'un système vivant. Ces processus de méthylation biologique par les bactéries des sédiments peuvent exister aussi bien en eau douce qu'en eau de mer. Il a pu être établi l'importance des paramètres chimiques qui régissent la méthylation plus ou moins complète du mercure inorganique :

- en monométhyl mercure dans des conditions d'aerobiose ;
- en diméthyl mercure dans des conditions d'anaérobiose.

D'autre part, le pH intervient dans la transformation du mercure en mono ou en diméthyl mercure. Ainsi, un pH alcalin ou neutre favorise la formation de diméthyl mercure ; au contraire, à pH acide, le mercure sera méthylé par les micro-organismes en monométhyl mercure. Les bactéries présentes dans les sédiments sont donc aptes à se débarrasser d'un ion toxique par ce processus de méthylation naturelle.

c) Processus biochimiques de méthylation bactérienne

Si maintenant, nous n'avons plus de doute sur le processus biologique du transfert du radical méthyl sur le mercure, ce mécanisme de méthylation est contreversé. De nombreux modèles biochimiques ont été proposés par les chercheurs.

Le mercure qui se trouve dans les sédiments sous forme d'ion mercureux Hg_2^{++} très insoluble, est en équilibre avec l'ion mercurique Hg^{++} plus soluble. Cet ion mercurique peut réagir avec des acides organiques provenant du métabolisme bactérien (acide acétique, acide propionique, acide lactique, etc...) et les produits de fermentation des sédiments des bactéries anaerobies. Les sels mercuriques solubles sont alors directement utilisables par les bactéries benthiques des sédiments (10).

WOOD put ainsi isoler (104-105) :

- des bactéries transformant l'ion mercurique Hg^{++} en mercure métallique qui reste dans les sédiments ;
- des bactéries transformant l'ion Hg^{++} en diméthyl mercure très volatil qui passera dans l'atmosphère. Ce diméthyl mercure, sous l'action des rayons U.V. pourra être transformé en méthane et mercure métallique. C'est ce processus qui entraîna la pollution des lacs suédois situés en aval des usines de pâtes à papier (cf. p 31).
- des bactéries convertissant l'ion Hg^{2+} en méthyl mercure toxique très soluble dans l'eau. C'est ce monométhyl mercure que l'on retrouve dans le tissu musculaire des poissons.

Monométhyl mercure et diméthyl mercure sont ainsi le terme final de dégradation et de détoxification du mercure par les micro-organismes des sédiments.

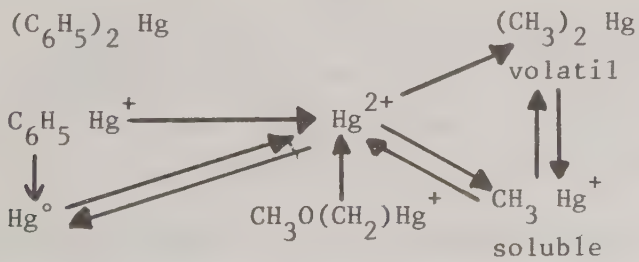


Figure n° 2 : Les interconversions du mercure et de ses sels en milieu aquatique sous l'action des bactéries benthiques (d'après L.J. GOLDWATER) (38)

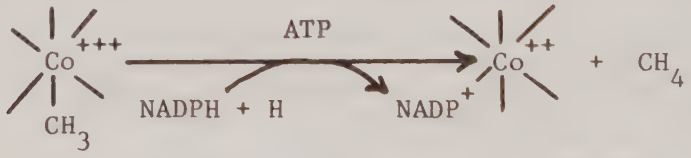
Des recherches en vue d'isoler ces bactéries aboutirent en 1961 par BRYANT et Coll. (13). Ils purent isoler des bactéries méthanogéniques à partir d'une culture symbiotique. Cependant, dans toutes les publications jusqu'alors parues sur ce sujet, les scientifiques se heurtent au problème du transporteur du CH_3 ainsi qu'à la nature de la réaction de méthylation.

d) Mécanisme d'action des bactéries méthanogéniques

Des bactéries méthanogéniques isolées d'une culture provenant des boues du canal de DELFT en Hollande, permirent à WOOD et Coll. de proposer un schéma de méthylation du mercure par les bactéries.

α) *Schéma de WOOD* :

Ces micro-organismes croissent en anaériobiose en présence d'hydrogène moléculaire, de gaz carbonique et de méthyl cobalamine (vit. B_{12}) comme substrat. L'ion Co^{3+} de la méthylcobalamine est capable de céder son groupement en méthyl en présence d'hydrogène, d'ATP et de libérer ainsi du méthane :



En présence d'ions mercuriques Hg^{++}, il y a inhibition de la formation de méthane par ces bactéries, le groupement méthyl pouvant être transféré directement du Co^{3+} de la vitamine B_{12} sur le Hg^{2+}.

L'auteur suggère que le transfert du groupement méthyl de la méthylcobalamine au mercure est le résultat d'un processus non enzymatique (5-105).

Au contraire, le cycle de régénération de la cobalamine en méthylcobalamine se fait selon un processus enzymatique. Cette réaction s'effectue dans la couche superficielle des sédiments, dans les 3 premiers centimètres. La concentration du méthyl mercure dans le sédiment est liée, d'une part à la nature des matières organiques présentes et d'autre part, au pH avec un optimum d'action à pH de 4,5 (5).

La composition du sédiment a une grande importance ; en effet, si sa teneur en soufre est élevée, le méthyl mercure a tendance à être retenu sinon il est relargué dans l'eau sous forme de monométhyl mercure. La réaction de méthylation bactérienne peut se continuer et aboutir à du diméthyl mercure volatil.

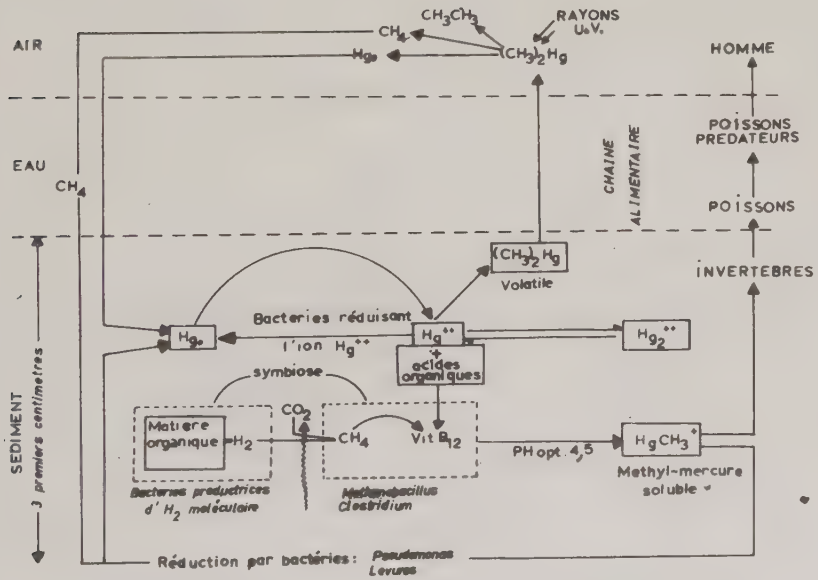


Figure n° 3 : Schéma de méthylation du mercure selon WOOD (105)

β) *Modèle biochimique de LANDNER (1971) :*

Ce modèle chimique fait appel aux phénomènes de régulation enzymatique qu'exerce la méthionine sur le transfert du groupement méthyl de la vitamine B_{12} à l'homocystéine.

L'ion Hg^{2+} dont on connaît son affinité pour les groupements thiols serait, dans un premier temps, complexé avec l'homocystéine. Cette homocystéine qui possède un rôle essentiel dans la formation de la méthionine, par l'intermédiaire de la vitamine B_{12} sera "chargée" en mercure. Dans ce cas, du méthyl mercure sera synthétisé au dépend de la formation de méthionine. Il a pu être démontré que l'homocystéine $-Hg-CH_3$ est incapable d'opérer un "feed-back" sur les transméthylases. La synthèse de méthyl mercure continuera jusqu'à ce que toutes les molécules d'homocystéines soient complètement "déchargées" permettant ainsi la synthèse de méthionine. Expérimentalement, si de la méthionine est ajoutée, il y a régression de la synthèse du méthyl mercure (22-54).

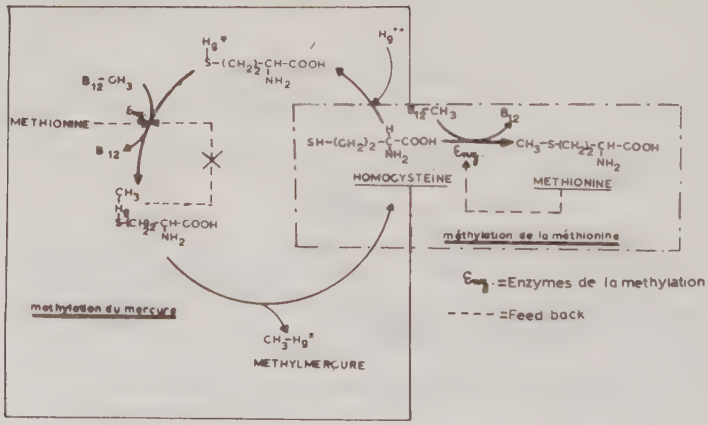


Figure n° 4 : Schéma de méthylation du mercure selon LANDNER

γ) Modèle biochimique de BERTILSSON et NEUJAHR :

Ils décrivent in vitro, un transfert non enzymatique du groupement méthyl. Le groupement méthyl provenant de la méthylcobalamine serait transféré directement sur les composés du type Hg^{++} ou R-Hg par attaque nucléophile du méthylcarbonium $CH_3 : \overline{\quad}$, nous rappelons ici le caractère inductif des groupements méthyl (10-54).

$$CH_3 : \overline{\quad} + Hg^{2+} \rightarrow CH_3\text{-}Hg^{+}$$

$$CH_3 : \overline{\quad} + R\text{-}Hg^{+} \rightarrow CH_3\text{-}Hg\text{-}R.$$

Mais peut-on admettre que dans "un système vivant", ce transfert puisse se faire par un processus non enzymatique ? Il n'est pas exclu que la méthylcobalamine ait un potentiel méthylant différent "in vitro" et "in vivo".
Nous voyons donc l'importance de la vitamine B_{12} pour tous les schémas de méthylation proposés. Or, les sédiments marins sont particulièrement riches en méthylcobalamine (vit. B_{12}) puisqu'on a pu extraire 85 mg de vitamine B_{12} à partir de 10 kg de sédiments actifs (5). Ceci situe donc l'importance d'action de la méthylation. Indépendamment de ces causes biologiques, WOOD indique qu'il peut y avoir concentration du mercure en présence de plomb tétraéthyle par une réaction de transméthylation directe selon le mode suivant :

$$(C_2H_3)\ Pb + (C_2H_5)_3\ Pb\ CH_3 \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3Hg^{+} + (C_2H_5)_3\ Pb \leftarrow O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Le méthyl mercure formé devient alors directement assimilable par les organismes marins.

Or, le plomb tétraéthyle entre comme antidétonnant dans l'essence. Ce composé rejeté en quantité importante dans l'atmosphère par les gaz d'échappement des moteurs à explosion, participe donc à la pollution du milieu aquatique par sa transformation en méthyl mercure (5).

Qu'il soit d'origine chimique ou biochimique, ce monométhyl mercure est solubilisé dans l'hydrosphère. Dans les fonds marins, il est retenu par la matière organique en décomposition ainsi que par les sédiments. Par certains mouvements de remontée des eaux profondes, il est en partie véhiculé vers la surface.

II - LA METHYLATION DU MERCURE ET SON INCORPORATION AUX CHAINES ALIMENTAIRES

Ce processus de méthylation bactérienne permet de convertir un composé minéral déjà toxique en un composé organique à toxicité accrue.

Le mercure méthylé par les bactéries des sédiments va être dissout dans l'eau. En milieu marin, le premier échelon du milieu pélagique est constitué par le plancton, lui-même subdivisé en phytoplancton et zooplancton.

Le phytoplancton est surtout constitué d'algues microscopiques (Diatomées, Cyanophycées et Dinoflagellées) qui sont des organismes chlorophylliens autotrophes et représentent la base de toutes les chaînes alimentaires. Des études ont montré que le mercure se fixait sur les microalgues par simple absorption physico-chimique (22) et que de faibles quantités de mercure inhibaient la photosynthèse, tuant ainsi les espèces les moins résistantes (45). Cependant, il ne faut pas oublier que les bactéries sont aussi associées à la croissance du plancton (98).

Le zooplancton, constitué par de multiples espèces de petits crustacés et d'animalcules, se nourrit de phytoplancton et filtre une grande quantité d'eau de mer.

Nous connaissons le rôle considérable joué par le plancton tant au point de vue économique -puisqu'il représente la principale réserve alimentaire de notre planète- qu'au point de vue vital -puisqu'il a un rôle de dépollution majeur et synthétise la majorité de l'oxygène atmosphérique-.
La conséquence de l'augmentation de la teneur en méthyl mercure dans les eaux de surface a deux résultats immédiats :

- une disparition des espèces les moins résistantes ;
- une baisse de la quantité de nourriture disponible.

Phytoplancton et zooplancton (5-45) composent l'essentiel de la nourriture d'un grand nombre de poissons pélagiques. Ces derniers sont à leur tour victimes de prédateurs plus grands, avant de constituer la nourriture de l'homme et des animaux ichtyophages.

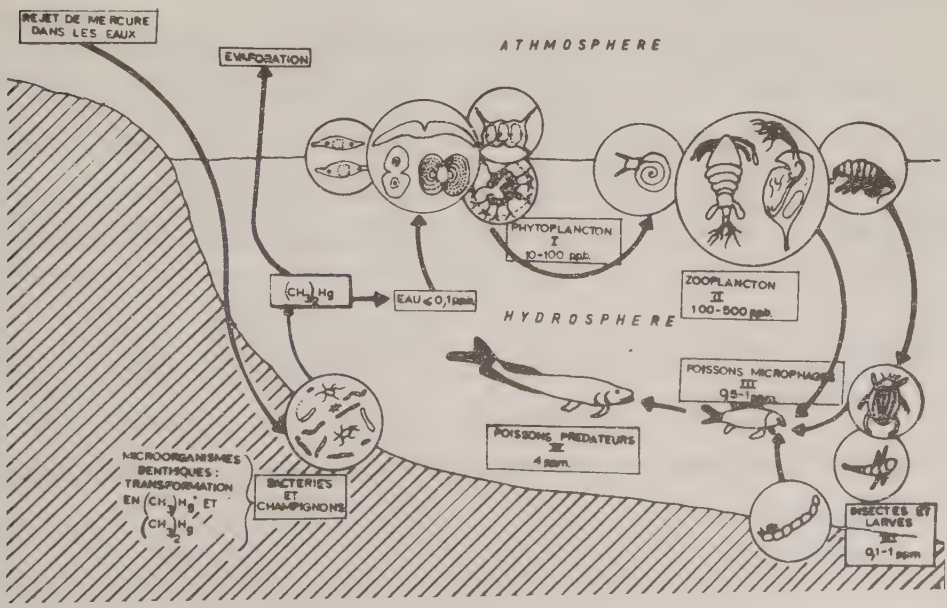


Figure n° 5 : Le cycle naturel du méthyl mercure et sa concentration dans une chaîne trophique

Du fait de sa grande stabilité et de sa faible biodégradabilité dans l'eau, le méthyl mercure va se fixer et se concentrer au niveau de chaque maillon de la chaîne alimentaire. Des facteurs de concentration de plus en plus importants sont ainsi atteints au fur et à mesure que l'on avance dans les échelons intermédiaires. Ce taux maximum est atteint au niveau terminal de la chaîne trophique c'est-à-dire chez les poissons carnivores et les consommateurs de ces poissons (2-4-5-74-89-92). Plusieurs auteurs dont CUMONT montrent que la teneur en mercure est proportionnelle à la taille du prédateur. Ainsi les squalidés et les thons sont les poissons les plus riches en mercure. Seuls font exception les saumons qui, bien que prédateurs, sont les poissons les moins contaminés (20).

L'organomercuriel représente la fraction stable transmise de la proie au prédateur dans des proportions importantes. Tout le problème de l'écotoxicité du mercure repose donc sur un problème de concentration du mercure d'une chaîne trophique à l'autre, la transmission se faisant par voie alimentaire au niveau de chaque maillon.

La création en laboratoire de chaînes trophiques alimentaires ont permis d'étudier la contamination nutritionnelle par le méthylmercure. Des expérimentateurs ont reproduit, en laboratoire, les processus de transfert et de concentration du métal sous forme ionique ou complexée dans les quatre chaînes biologiques marines :

- une chaîne pélagique : c'est-à-dire phytoplancton, zooplancton, poissons, mammifères ;
- une chaîne benthique : c'est-à-dire bactéries, poissons benthiques, mammifères ;

- une chaîne néritique à crustacés : c'est-à-dire bactéries, invertébrés, poissons benthiques, crustacés, mammifères ;
- une chaîne néritique à mollusques : c'est-à-dire phytoplancton, mollusques, mammifères.

Cette étude consiste à utiliser une chaîne biologique dans son fonctionnement normal, chaque échelon consommant l'échelon immédiatement inférieur. Les effets sont jugés en fin de chaîne et principalement sur un consommateur final matérialisé par un petit mammifère, en l'occurence la souris (4-23-55).

Ils ont pu montrer qu'à l'échelon du consommateur final, par des expérimentations sur la souris nourrie des produits marins contaminés que 3 à 5 % de la dose totale du mercure consommé étaient fixés lorsque le mercure était donné sous forme minérale. Dans certaines chaînes benthiques, ce taux de fixation est égal à 20 % de la dose totale ingérée lorsque le mercure est sous forme de méthylmercure (23-49-55). Ainsi, parmi les poissons marins, le thon est réputé comme l'un des meilleurs "stockeurs" de mercure : il peut en contenir jusqu'à 120 ppb (thon rouge méditerranéen). De même chez certains poissons, le méthyl mercure provoque une diminution du nombre d'oeufs et de leur probabilité d'éclosion (3-5-20-52).

Lors d'expériences en laboratoire simulant une pollution marine par les métaux lourds, MAJOR et PETRONIO (58) montrent que les coquillages et en particulier les moules sont d'excellents indicateurs du degré de pollution des eaux de mer. Ces mollusques possèdent une grande activité de filtration de l'eau. L'eau libre, filtrée, contient des particules en suspension. Bactéries et cellules planctoniques sont retenues au niveau de la surface branchiale et acheminées vers la bouche. Une moule *MYTILUS EDULIS* filtre environ cinq litres d'eau à l'heure.

De ce fait, elle est capable de consommer de grandes quantités de phytoplancton et d'induire ainsi de considérables phénomènes de concentration. Le mercure ainsi accumulé dans l'organisme de la moule est proportionnel à la quantité contenue dans l'eau de mer.

Nous avons envisagé dans tout ce qui précède ce qu'il se passe au niveau des chaînes trophiques marines. Ces phénomènes de concentration sont également applicables aux milieux d'eau douce. Animaux et végétaux peuvent accumuler le méthylmercure au niveau de chaque maillon de la chaîne alimentaire. Certaines algues d'eau douce sont capables de concentrer le méthylmercure à des taux 100 fois supérieurs à leur dilution dans l'eau (4).

De même les mollusques, les larves d'insectes prédatrices ont des facteurs élevés de concentration. Les poissons carnivores tels que les brochets situés au sommet de la chaîne trophique aquatique contiennent des taux en mercure 40 à 50.000 fois supérieurs à la concentration de l'eau dans laquelle ils vivent (49).

Les études les plus précises ont été faites en Suède où WESTOO (101) montre que les teneurs en mercure chez le brochet augmentent avec le poids de l'animal : parallèlement à l'augmentation du mercure total, la proportion en méthylmercure augmente plus vite. Cet auteur montre que pratiquement tout le mercure contenu dans les poissons des lacs suédois se trouvait dans les tissus sous forme de méthyl mercure (-0,2 à 5 ppm).

Une étude récente faite par CUMONT dans un milieu naturel exempt de source de pollution, où les concentrations en mercure dans l'eau sont très faibles, montre que les organismes les plus variés vivant dans ce milieu concentrent le mercure à des fac-

teurs de concentration plus élevés que ceux d'un milieu contaminé (19).

Il faut noter qu'à ces problèmes de pollutions chimiques s'ajoutent des pollutions thermiques, par l'implantation de centrales électriques : ces deux types de pollutions agissent en synergie sur l'écosystème aquatique. La prolifération bactérienne intensifie les processus de méthylation biologique du mercure et permet ainsi une accélération du transfert du méthylmercure d'un maillon à un autre de la chaîne alimentaire. De plus, une augmentation de la température du milieu aqueux accroît la solubilité du méthyl mercure. La pollution thermique d'un milieu aquatique amplifie donc l'action d'autres toxiques et notamment celui du mercure (22).

On ne peut parler de pollution mercurielle sans évoquer brièvement l'histoire de la maladie de Minamata. Cette maladie, la première causée par une pollution de l'environnement et officiellement reconnue comme telle, attira l'attention des chercheurs de nombreux pays.

L'opinion publique des pays occidentaux fut choquée et traumatisée lorsqu'elle connut l'origine exacte de la pollution et de ses conséquences sur l'homme.

° ° °

CHAPITRE II

LA MALADIE DE MINAMATA
SES CONSEQUENCES TOXICOLOGIQUES

I - MINAMATA

1°) Historique :

A partir de 1953, à Minamata, petit port de pêche japonais de 45000 habitants, situé sur la côte ouest de l'île de KIOU-SIOU, une mystérieuse épidémie se déclarait chez les pêcheurs et leur famille.

La symptomatologie de cette maladie était absolument nouvelle et inconnue. Jusqu'en 1956, l'extension de la maladie prit des proportions telles qu'elle fut attribuée à une épidémie.

Les recherches bactériologiques et virologiques entreprises restaient vaines, rendant les causes de cette "étrange maladie" encore plus obscures.

Durant ces trois années, 116 cas dont 43 mortels furent officiellement reconnus.

Dès le début, cependant on suspecta une usine chimique *la Shin Nihon Chisso et Cie* qui rejetait directement ses effluents industriels dans la baie de Minamata.

La majorité des personnes atteintes était des pêcheurs et leur famille dont le régime alimentaire était essentiellement composé de poissons et de coquillages pêchés dans la baie.

Dans le même temps, on assistait à des suicides collectifs d'animaux domestiques, en particulier des chats dont la nourriture était essentiellement constituée de poissons. Malgré la quasi certitude d'une pollution industrielle, la mentalité japonaise se refusait à accuser ce puissant groupe industriel. Pendant de nombreuses années la recherche du poison responsable resta vaine. Un groupe de chercheurs nommé par le gouvernement japonais suspecta un produit chimique rejeté par les effluents de l'usine.

La symptomatologie de la maladie orienta les investigations vers le dosage des métaux lourds. Ainsi, manganèse, sélénium, thallium, arsenic, plomb, cuivre, zinc et différents composés organiques furent testés sur des animaux.
Aucun résultat positif ne fut obtenu. Toutefois, il fut clairement démontré que l'ingestion des poissons était l'unique cause de la maladie (75-91).
Ce n'est qu'en 1959, que le mercure fut suspecté. La Chisso, première industrie chimique japonaise, possèdait une unité de synthèse, fabriquant de l'acétaldehyde et du chlorure de vinyle à partir d'acétylène et d'eau. L'attention du groupe de recherche fut attirée par le fait que la production d'acétaldéhyde augmentait régulièrement depuis l'apparition de la maladie.

Les chimistes purent prouver que le catalyseur utilisé dans la réaction était du sulfate mercurique et du chlorure mercurique. Ils émirent l'hypothèse que ces catalyseurs, en partie rejetés dans la mer, se transformaient en un composé organomercuriel qui s'accumulait dans les poissons (91).

Les membres du groupe de recherche furent entravés dans leurs travaux par les responsables de l'usine qui publièrent des contre-théories et même payèrent certains chercheurs pour les empêcher de publier le résultat de leurs travaux (36-74-92).

Ainsi, HOSAWAKAWA, médecin à la Chisso, découvrit le premier, en 1959, du mercure contenu dans les poissons de la Baie. Expérimentalement, il démontra la même symptomatologie que celle observée chez les malades, sur des chats nourris exclusivement de poissons pêchés dans la Baie et abreuvés par de l'eau prélevée directement à la sortie de l'effluent de l'unité de synthèse d'acétaldéhyde. La Chisso l'empêcha de publier ses travaux et de continuer ses expériences.

En 1962, IRUKAYAMA put enfin isoler le poison responsable : le chlorure de méthyl mercure. Du chlorure de méthyl mercure fut extrait et identifié dans les eaux de rejet des effluents de l'usine.

L'explication apportée par les chimistes était la suivante : une petite quantité du mercure minéral servant de catalyseur était directement transformée en méthyl mercure par une réaction secondaire incontrôlable.

Ainsi sur les 300 à 1000 g de mercure rejetées dans la mer par tonne d'acétaldéhyde produite, 5 % de cette quantité (soit entre 15 et 50 g) étaient transformés en méthyl mercure (91-92).

Entre 1953, année où les premiers symptômes de la maladie apparurent et la découverte de méthyl mercure dans les effluents de l'usine, trois importantes découvertes écologiques avaient eu lieu :

- la réaction secondaire du procédé de synthèse d'acétaldehyde aboutissant à la formation de méthyl mercure ;
- une très grande tendance du méthyl mercure à s'accumuler dans la biomasse et ceci à partir de l'eau ;

- la transformation du mercure, quelle que soit sa forme initiale, en méthyl mercure par les bactéries des sédiments : ce processus se passe aussi bien en eau douce qu'en eau de mer.

En 1965, à Niigata, région éloignée de Minamata de plusieurs centaines de kilomètres, une symptomatologie en tout point semblable à celle observée à Minamata, fut constatée. Le responsable était également une usine synthétisant de l'acétaldehyde et utilisant le même procédé que celui employé à Minamata. Cette usine rejetait ses effluents chargés en méthyl mercure directement dans la rivière Agano ; les coquillages de la rivière, contaminés par ce dérivé et consommés par les pêcheurs, entraînèrent l'apparition de la maladie. Plus de trente personnes furent intoxiquées dont cinq moururent. La substitution de l'acétylène par l'éthylène pour la synthèse d'acétaldehyde permis d'éliminer l'emploi du mercure dans cette industrie qui en utilisait plus de 700 tonnes en 1963 et 1964 (95).

2°) Symptomatologie de la maladie de Minamata :

Les premiers signes de cette atteinte se traduisaient par un engourdissement des lèvres et des extrémités.
Deux à trois semaines plus tard, on observait un rétrécissement du champ visuel, une ataxie et des troubles variés du mouvement, ces symptômes se retrouvaient chez toutes les personnes atteintes et constituaient les signes les plus spécifiques de la maladie. La parole était lente, hâchée, la conversation incohérente, les mots difficiles à trouver.
Un geste simple, tel que l'action de boire, écrire, fumer, tenir un crayon, était difficile à réaliser. On notait ensuite des troubles de la sensibilité, des troubles mentaux variés (excitation ou dépression, insomnie...) et une détérioration de l'intelligence.

Dans la majorité des cas, une rigidité musculaire s'installait avec apparition de mouvements involontaires et de différents troubles du système nerveux autonome (perte de réflexes, par exemple).

De ces analyses, il apparut que les caractères essentiels de la maladie de Minamata consistaient en une encéphalopathie diffuse avec atteinte corticale, pyramidale et extrapyramidale avec des troubles des nerfs périphériques (90).

Suivant l'évolution de la maladie, on la classait en quatre catégories :

1 - La forme commune la plus fréquente où les signes, décrits ci-dessus, une fois instaurés, laissaient des séquelles irréversibles.

2 - La forme aigue fulminante, forme la plus sévère de la maladie. Le sujet atteint finissait grabattaire, la fréquence des crises convulsives augmentait, il tombait dans un coma agité de cris, de tremblements et mourrait le plus souvent de complications pulmonaires.

3 - La forme chronique avec irritation, les malades classés dans ce groupe présentaient des troubles mentaux importants, avec prédominance de symptômes pyramidaux et d'attaques convulsives.

4 - La forme chronique avec contracture par blocage des articulations empêchait toute possibilité de mouvements volontaires ou involontaires. La rigidité musculaire qui s'en suivait, donnait aux malades l'apparence de poupées désarticulées. Les malades atteints de la forme chronique mourraient en général dans d'atroces souffrances, plusieurs années après l'apparition des premiers signes de la maladie.

L'observation d'effets tératogènes (75) dûs au méthyl mercure remonte à la découverte d'anomalies congénitales chez des enfants nés de femmes apparemment indemnes de la maladie dans la région de Minamata.

Le méthyl mercure des poissons et coquillages ingérés par la mère est, en effet, capable de franchir la barrière placentaire et d'occasionner des lésions nerveuses irréversibles chez le foetus. Les enfants viables atteints congénitalement de la maladie de Minamata présentaient une destruction très importante des neurones corticaux. Le volume cérébral ne représentait que le tiers de son volume normal. Aussi, les enfants atteints dans le "ventre de leur mère" ne présentaient-ils qu'une vie végétative et souvent sans contact avec le monde extérieur, car naissaient sourds, muets, aveugles et paralysés (90).

II - LES CONSEQUENCES DE L'INGESTION DE METHYL MERCURE

1°) Données pathologiques :

Sur des autopsies pratiquées chez les sujets décédés de la maladie, des changements pathologiques importants furent observés au niveau du système nerveux central, aussi bien macroscopiquement qu'histologiquement.

a) Observations macroscopiques

On observait une atrophie du cerveau compensée par un accroissement du liquide céphalo-rachidien. Le cervelet, les circonvolutions des deux lobes occipitaux et des fissures calcicarines étaient particulièrement atrophiées. La couche de matière grise était très mince. On notait des changements importants au niveau du bulbe rachidien et de la moelle épinière.

b) Observations histologiques

Les lésions les plus importantes étaient observées au niveau du cervelet : on y notait une perte diffuse des cellules granuleuses avec prolifération des cellules de la névroglie. Dans la région calcicarine, la disparition complète des cellules était compensée par une prolifération des cellules de la névroglie, donnant microscopiquement une apparence spongieuse, ceci expliquait le rétrécissement du champ visuel, signe clinique le plus spécifique de la maladie. On notait également une perte des neurones dans les régions occipitales, temporales, pariétales et frontales. La substance blanche était également atteinte et présentait un aspect spongieux dû à la démyélisation provoquée par le méthyl mercure.

L'action du méthyl mercure porte donc électivement sur le système nerveux central, ce composé ayant une affinité et une toxicité importante pour ce tissu, lui occasionnant de graves troubles irréversibles.

2°) Données toxicologiques :

Les données pathologiques mises à notre disposition par de nombreux auteurs permettent d'admettre que la dose mortelle de méthyl mercure, pour un adulte de taille normale, est de 80 mg (4). Les premiers symptômes de l'intoxication apparaissent pour un taux de 30 mg. La fraction spontanément éliminée est faible, 1 % de la dose ingérée, alors que 4 % du méthyl mercure absorbés sont fixés par l'organisme. Ces chiffres ont pu être démontrés lors d'intoxications aiguës.

Les premières victimes de la maladie de Minamata furent des enfants âgés de 5 ans. Compte tenu de la dose mortelle pour un adulte, le taux de mercure ayant entraîné la

mort chez ces enfants a pu être fixé à 25 mg. La ration alimentaire particulièrement riche en poissons, compte tenu de la coutume locale, peut être estimée à 350 g par semaine et ceci, depuis l'âge de deux ans jusqu'à la mort à 5 ans. D'après les analyses effectuées, ces poissons contenaient en moyenne 10 mg/kg de mercure, soit une dose de 3,5 mg de mercure ainsi ingérée par semaine, la dose totale étant de 525 mg.

La confrontation de ce dernier chiffre à la dose mortelle permet d'établir un taux de fixation de 5 %.

Devant ces données chiffrées, étudions la consommation des poissons des populations européennes. Ces nations, à niveau de vie relativement élevé, ont une ration alimentaire variée dans laquelle les produits de mer ne tiennent qu'une place relativement faible. On peut déterminer cette ration à 300 g par semaine bien que pour certaines professions maritimes (pêcheurs) la consommation soit beaucoup plus importante : un taux de 2 kg par semaine n'était pas exceptionnel.

Ainsi, dans certaines régions côtières méditerranéenes, le taux de méthyl mercure dosé dans les poissons se situe aux alentours de 1 mg/kg. Si l'on admet que 5 % de la dose de mercure ingérée seront fixés par le consommateur final, 80 µg de mercure par semaine seront fixés par l'organisme récepteur. Les premiers symptômes devraient alors apparaître en 375 semaines (7 ans) et la mort survenir en 1000 semaines (20 ans) En ce qui concerne les populations littorales, qui mangent six fois moins de poissons, les symptômes devraient apparaître en une quarantaine d'années. Voilà ce que l'on peut déduire des faits expérimentaux (4).

3°) Données écologiques :

La concentration du méthyl mercure dans l'eau de mer, prélevée dans la Baie de Minamata, ne dépassait pas 0,1 ppb alors que dans la boue du fond de la Baie, on dosait des quantités 20.000 à 120.000 fois supérieures. Les poissons et les coquillages en contenaient des quantités de 50 ppm, soit 400 à 500.000 fois supérieurs à la concentration du Hg dans l'eau (92). Les pêcheurs de Minamata et leur famille ayant un régime essentiellement ichtyophage, accumulaient dans leur organisme le méthyl mercure contenu dans les poissons et les coquillages.

Du fait de la faible biodégradabilité de ce composé, l'accumulation de quantités infimes mais répétées journellement par ingestion de poissons contaminés provoquait les troubles observés chez les pêcheurs.

Les symptômes de la maladie apparaissaient après un temps de latence variable suivant l'état général, le régime alimentaire et la susceptibilité de chaque individu au poison. Ainsi, chez des malades morts moins de 500 jours après l'apparition des symptômes de la maladie, les concentrations en mercure dans les organes atteignaient 22 à 70 ppm dans le foie, de 144 à 226 ppm dans les cheveux -les phanères sont les principaux organes d'élimination des métaux lourds- soit des valeurs 100 à 1000 fois supérieures à celles observées chez les sujets à régime omnivore, pris comme témoins dans les même régions (66).

Aujourd'hui, le méthyl mercure apparait comme l'unique cause de la maladie de Minamata qui a tué à ce jour 150 japonais et amoindri physiquement 900 autres.

La contamination des écosystèmes humiques et marins par le méthyl mercure n'est pas un phénomène localisé uniquement

au Japon, puisque les rives septentrionales de la Méditerranée, du littoral hollandais, la Suède, ainsi que certains lacs canadiens américains souffrent de cette pollution. Des analyses effectuées par le Docteur AUBERT (CERBOM Nice) sur sept espèces de poissons méditerranéens étudiées, ont démontré que quatre atteignaient ou dépassaient le seuil de concentration mercurielle admis dans l'alimentation humaine (0,5 ppm). Les cheveux de certains individus de la région de Nice, contenaient des doses en méthyl mercure voisines de celles observées chez les témoins dans les régions où la maladie de Minamata s'était manifestée (92).

4°) Données expérimentales :

Or, RAMEL (76), en étudiant les effets génétiques des composés organomercuriels, montre que le méthyl mercure et le phényl mercure perturbent les mitoses des racines d'ail et provoquent des c-mitoses (mitoses bloquées ou ralenties) à des doses mille fois plus faibles que celles nécessaires pour provoquer le même phénomène avec la colchicine. Des effets similaires furent observés expérimentalement sur la drosophile (77).

Plus récemment, en Suède SKERFVING et Coll. mirent en évidence des lésions chromosomiques lymphocytaires chez des consommateurs de poissons contaminés par le méthyl mercure et trouvèrent une corrélation significative entre l'augmentation de la fréquence des cellules ayant des chromosomes "cassés" ou des fragments surnuméraires et la concentration du mercure dans leur sérum (87). L'observation d'effets tétratogènes dûs au méthyl mercure serait alors expliquable par blocage de divisions cellulaires Les premières cellules atteintes seront les cellules les plus fragiles : les cellules nerveuses.

Le seuil toxique du méthyl mercure étant très faible (80 mg), ce composé étant en plus un poison cumulatif du fait de sa faible biodégradabilité, nous ne sommes pas étonnés du grand nombre d'accidents causés par ce composé de par le monde.

L'étude expérimentale des dérivés alkylmercuriques faite par NOSE chez la souris, a montré que si l'absorption de ce dérivé est continue (et de ce fait, excède l'excrétion) il est accumulé dans différents organes puis transféré à d'autres organes qui ont une plus grande affinité pour ce composé (66).

Ainsi OSTLUND (64), mesurant la distribution du méthyl mercure dans l'organisme de la souris à l'aide de Hg radioactif, révèle que la demi-vie biologique du mercure après injection I.V. est indépendante de la dose totale de méthyl mercure donnée.

Le taux d'excrétion est plus bas lorsque de fortes doses sont données ; à partir de là, deux explications sont concevables :

- Soit inhibition croissante des systèmes enzymatiques comprenant des groupements SH participant au processus d'excrétion du méthyl mercure ;

- Soit existence de sites ayant une affinité différente pour le méthyl mercure. Ainsi, les sites ayant une haute affinité pour le mercure sont plus facilement libérés que les sites qui ont un bas degré d'affinité. Ceci explique que lorsque de fortes doses sont administrées, une quantité importante de sites à basse affinité seraient occupés, entraînant une excrétion lente, car non immédiatement métabolisable.
Par contre, pour les faibles doses, les sites de première classe (sites à grande affinité) sont les premiers à être occupés. Le mercure fixé sur ces sites pourrait de ce fait être rapidement métabolisé et excrété (64).

Une récente étude de la relation structure-toxicité des dérivés alkylmercuriques chez la souris a montré que plus on augmentait le nombre de carbones, plus la toxicité était diminuée. Ainsi, si du butyl mercure est administré à un lot de souris pendant 140 jours, représentant une dose totale de 100 mg par animal, aucun symptôme manifeste et typique de l'intoxication par le méthyl mercure n'apparait ; la diminution du poids est elle-même insignifiante.
Parallèlement, on a administré à un autre lot de souris une dose de 10 mg de méthyl mercure, étalée sur dix jours, ces souris sont mortes dans les 20 jours. Ceci s'explique par la plus grande facilité d'excrétion des dérivés alkylmercuriques à grand nombre de carbones.

Les dérivés méthyl mercuriques sont plus difficilement mobilisables donc difficilement métabolisables : l'excrétion est alors retardée (66), car l'organisme ne possède pas la batterie enzymatique nécessaire à la métabolisation de ce dérivé.

L'analyse par chromatographie a montré que tous les alkyls-mercuriques absorbés et accumulés dans les différents organes, y compris le méthyl Hg, étaient métabolisés et excrétés sous forme de mercure minéral par rupture des liaisons C-Hg.

III - MECANISME PATHOGENIQUE DE LA NEUROTOXICITE DU METHYL MERCURE

Une étude en microscopie électronique sur des rats soumis à un régime riche en méthyl mercure (dose de 1 mg/kg de poids) a montré que les membranes des centres nerveux étaient les premières atteintes. Il était observé une fragmentation et une dégénérescence vacuolaire des neurones et des axones ainsi qu'une destruction des couches de myéline des fibres nerveuses.

L'étude cytochimique (variations dans le taux et la composition) révèlait une réduction marquée de l'ARN neural après intoxication par le mercure minéral ou organique. Ceci prouve donc qu'il y a une réduction de la synthèse protéique dans les neurones après intoxication mercurielle, synthèse protéique particulièrement active dans l'hypothalamus et l'hypophyse.

Des études biochimiques ont révélé une réduction marquée de certains enzymes du système nerveux. Ce composé en se liant aux protéines de la membrane cellulaire, altère la distribution des ions perturbant le potentiel électrique et interférant avec le mouvement des fluides à travers la membrane.

L'observation d'effets tératogènes dûs au méthyl mercure serait ainsi explicable par une réduction de synthèse d'ARN cytoplasmique ralentissant la synthèse protéique dans les cellules et provoquant le blocage des mitoses (17).

Dans l'organisme humain (54), l'assimilation du mercure à partir de la chair de poissons contaminés se ferait de la façon suivante :

Le mercure qui est sous forme de méthyl mercure se lie aux groupements thiols des protéines du poisson. Ces liaisons sont extrêmement fortes. Dans l'estomac, l'action du suc gastrique et de l'acide chlorhydrique provoque la libération de méthyl mercure sous forme de chlorure de méthyl mercure qui passe dans le sang, les lipides des cellules nerveuses et en particulier dans le cerveau. Il y a alors oxydation enzymatique et le mercure libéré se fixe sur les triglycérides. Ces derniers amenés au foie, le méthyl mercure y sera retenu. Une partie de ce méthyl mercure sera métabolisée et une autre s'accumulera dans cet organe (37).

Des études effectuées chez des individus intoxiqués avec du pain contenant du méthyl mercure, ont montré que la concentration maximum du méthyl mercure dans le sang apparaissait 65 à 70 jours après la cessation de l'ingestion de mercure.

La clearance du mercure contenu dans le sang peut être accélérée par injection de D-pénicillamine ou d'une résine comportant des groupements thiols. Mais l'efficacité de ce traitement varie suivant la susceptibilité individuelle.

Le dosage du mercure dans le sang est cependant le meilleur indicateur de l'ingestion d'aliments contaminés par le méthyl mercure. Par contre le dosage du mercure dans l'urine n'a aucune valeur (38). En effet, le seuil d'élimination rénale de ces dérivés est très élevé. De ce fait, il n'existe aucune corrélation entre le taux sanguin et le taux urinaire.

Le méthyl mercure ayant une grande affinité pour les groupements soufrés sera éliminé en partie par les phanères dont la kératine est riche en groupements thiols. Le dosage du méthyl mercure dans les cheveux est le meilleur moyen de connaître :

1 - Le temps pendant lequel le sujet a été soumis à l'intoxication ;

2 - La dose approximative de méthyl mercure ingérée par le malade ;

3 - La date du début de l'intoxication (90).

Ainsi le méthyl mercure, poison cumulatif, toxique à faible dose, peu métabolisable par l'organisme, stable du point de vue chimique, est le seul responsable de la maladie rencontrée à Minamata et à Niigata (88).

Cette pollution, provoquée par le méthyl mercure, d'origine industrielle, est assez particulière puisque ce composé est un sous produit de la synthèse d'acétaldehyde et des matières plastiques.

Ce mode de contamination peut être rencontré dans de nombreux pays richement industrialisés. Nous n'avons pas besoin d'aller chercher si loin une contamination par ces dérivés d'origine industrielle : récemment, une usine, synthétisant de l'acétaldehyde par le même procédé que celui employé à Minamata, fut tenue pour responsable de la contamination de la flore et de la faune de la Mer Adriatique (93).

L'usine ANIC, située à Ravennes, dans la partie sud du delta du Pô, à 8 kilomètres de la mer, déversait des quantités importantes de méthyl mercure dans la mer, occasionnant une accumulation considérable de ce dérivé chez les poissons et les coquillages vivants à l'embouchure du port de Ravennes.

Dans cette région, il n'y eut heureusement aucune manifestation de la maladie. Le poisson contenait en effet des quantités de méthyl Hg supérieures à 2 ppm, mais leur odeur et leur saveur désagréables dues aux hydrocarbures empêchaient leur commercialisation. Si ces industries chimiques sont responsables d'un rejet d'une grande partie du mercure, il ne faut pas oublier le méthyl mercure synthétisé par l'industrie chimique et utilisé en agriculture comme pesticide et fongicide pour l'enrobage des semences. Cet emploi causa des milliers d'intoxications dans le monde chez les exploitants agricoles qui, au lieu d'ensemencer le blé ainsi traité, l'utilisaient en farine de boulangerie. Ces erreurs firent plusieurs milliers de morts en Irak, au Pakistan, au Guatemala (7-51).

Des accidents au second degré furent observés aux Etats-Unis chez des fermiers qui avaient consommé des porcs nourris avec du blé traité par ces composés (21).

Cependant, le problème le plus inquiétant reste celui de la contamination des poissons et des coquillages par ces dérivés méthyl mercure. Si ces accidents sont heureusement peu nombreux, le risque n'en est pas moins important. Certains pays possédant des mers fermées ou semi fermées, comme la Méditerranée, prennent sérieusement conscience de ce problème. Par exemple des dosages effectués, ches les thonidés méditerranéens ont revélé des doses de méthyl mercure de 1,5 ppm. Ce taux dépasse de plus de deux fois, la limite admise par les normes internationales concernant les taux de mercure dans les espèces marines (0,7 mg/kg chez les thonidés, 0,5 mg/kg pour les autres espèces) (3-52). La pollution de la Méditerranée par les boues rouges fait souvent "la une" des journaux depuis quelques années.
Les rejets industriels déversés par l'usine MONTEDISON (800 T. par jour) sont constitués en grande partie par de l'acide sulfurique. Les usines des nombreux ports méditerranéens rejettent des quantités importantes de mercure dans cette mer semi-fermée. Le régime climatique particulier de ce bassin méditerranéen caractérisé par des précipitations brutales et importantes, facilite la remise en circulation des accumulations mercurielles, qu'elles soient agricoles, industrielles ou naturelles. Le régime torrentiel des fleuves ne facilite pas non plus la rétention sédimentaire. Dès lors, le mercure trouvant un pH acide favorable va pouvoir, sous l'influence des bactéries méthanogéniques être transformé en méthyl mercure.

C'est en effet au nord de la Corse, dans une zone située entre la Côte d'Azur et la Toscane, que sont déversées ces boues rouges. C'est dans cette zone que l'on retrouve les poissons les plus imprégnés en mercure. Le docteur AUBERT dénonçant ce phénomène de synergie, autrement dit de multiplication des pollutions, les unes par les autres, lance un cri d'alarme à tous les pays pour qu'une politique de lutte contre la pollution mercurielle s'établisse à l'échelon international (2-4).

La Suède, qui fut le premier pays à prendre conscience de ces problèmes, adopta, voici plus de dix ans, une législation en matière de pollution mercurielle à la suite de la découverte de méthyl mercure dans les poissons de ses lacs et rivières (57). Des mesures furent également lancées en Amérique du Nord où, U.S.A. et Canada établirent une réglementation sévère du rejet industriel et domestique de mercure dans la biosphère.
En France, en 1974, les services du ministère de la qualité de la vie prirent des mesures importantes en matière de rejet du mercure industriel. Ces mesures visent à faire diminuer de 90 % les rejets de mercure dans la biosphère et ceci dans les 5 ans à venir (2-29).

IV - CONCLUSION

Nous avons vu précédemment que le mercure métallique, minéral ou organique rejeté dans un milieu naturel (mer ou rivière) peut, sous l'action de bactéries ou même spontanément en présence de plomb tétraéthyle, être transformé en méthyl mercure toxique.

Les origines de ce mercure se situent principalement en milieu industriel et permettent de les classer en deux catégories distinctes :

1) Une première catégorie où le mercure, utilisé sous forme métallique, minérale ou organique, est ou peut être récupéré par les industries qui l'utilisent. Ce recyclage est grandement facilité par le fait que les domaines d'utilisation de ces composés mercuriels sont restreints, localisés et spécifiques de l'industrie qui les emploie (métrologie, industrie de la soude et du chlore, synthèse de matières plastiques, etc. ...)

2) Une deuxième catégorie où le mercure, utilisé sous forme minérale ou organique est dispersé dans l'environnement. Cette dispersion entraîne la perte définitive du composé mercuriel dans la biosphère.

Nous pensons notamment aux pesticides, fongicides, médicaments, peintures, etc... C'est donc aux composés classés dans ce deuxième groupe auxquels il faut s'attaquer le plus rapidement possible pour éviter la contamination de l'environnement et des écosystèmes par le mercure.

Pour y parvenir, deux moyens doivent être mis en oeuvre :

- d'une part, la limitation des emplois des composés minéraux et organiques du mercure ;
- et d'autre part, le recyclage du mercure lorsque cela est possible.

C'est dans cette deuxième catégorie qu'entre une utilisation du mercure souvent méconnue : la fabrication des piles oxyde mercurique-zinc.

L'idée est partie d'une simple constatation. Les utilisateurs de prothèse auditive consomment chaque année une centaine de piles oxyde mercurique-zinc. La pile, une fois déchargée, contient du mercure métallique provenant de la décomposition du HgO. Cette pile est jetée dans les boîtes à ordures, elles-même rejetées dans des zones d'épandage ou détruite par calcination dans des fours ou encore jetées au tout à l'égout. Par exemple, une pile du type RM 675 H utilisée pour ces appareils d'audition, contient entre 760 et 800 mg de mercure. Chaque année 78 à 80 g de mercure sont rejetés dans l'environnement par un seul utilisateur de ces piles.

Une enquête locale effectuée auprès des audio-prothésistes bordelais, nous révèle qu'environ 60 000 piles de ce type sont vendues annuellement à Bordeaux. Ceci correspond à 48 kg de mercure métallique jetés dans les décharges publiques.

Pour l'immédiat, ce mercure ne représente qu'un danger minime car enfoui dans le sol, il est protège par les containers d'acier. Mais lorsque l'enveloppe protectrice sera détruite par corrosion ou par incinération comme il est prévu de le faire dans les grandes villes, ce mercure, du fait de son bas point d'ébullition sera volatilisé et passera donc dans l'atmosphère puis dans les sols. Il sera lixinifié par les eaux de pluies et entraîné vers les rivières et fleuves.

En milieu aquatique, une des destinées du mercure est sa transformation par les bactéries en méthyl mercure toxique. Si ces 48 kg de mercure libéré par rupture des seules piles oxyde mercurique-zinc étaient transformés en méthyl mercure, une population de 600 000 personnes pourrait être intoxiquée, soit l'ensemble de la communauté urbaine de Bordeaux.

Or, l'emploi de ces piles oxyde mercurique-zinc ne se limite pas au seul fonctionnement des appareils de prothèse auditive : elles sont aussi utilisées dans les postes de radio et transistors, les talkies-walkies, les flash d'appareils photo, les montres électriques, les appareils de laboratoire et de contrôle, etc... Mais nous n'avons aucune précision sur le nombre de piles utilisé par chaque secteur d'activité industrielle ou domestique. Cependant, en 1972, nous savons que 1400 T de mercure métallique étaient utilisées pour la seule fabrication des piles.

Or, un des moyens d'éviter la dispersion du mercure réside dans sa possibilité de recyclage. Ce recyclage sera d'autant plus facile que la dispersion du mercure des piles n'intervient que lorsque l'enveloppe est détruite. On dispose donc de tout le temps nécessaire pour sa récupération, la destruction de l'enveloppe par la voie naturelle est très lente.

Nous nous sommes alors penchés sur ce problème. Nous avons cherché un moyen d'éviter une dispersion du métal en mettant au point un procédé visant à recycler le mercure contenu dans ces piles et sa récupération ultérieure par l'industrie.

C H A P I T R E III

LES PILES AU MERCURE

L'invention des piles oxyde mercurique-zinc remonte à 1884, date à laquelle CLARKE décrit la première pile alcaline à l'oxyde mercurique.

Cette invention ne fut exploitée qu'au commencement de la seconde guerre mondiale, lorsque Samuel RUBEN trouva une cathode d'oxyde rouge de mercure mélangé à du graphite et compressé sous forme de comprimé, une anode de zinc amalgamée et de la potasse saturée de zincate comme électrolyte, le tout étant contenu dans un boîtier d'acier absolument étanche.

La société PR. MALLORY and COMPAGNY qui exploite cette invention fabrique trois sortes de piles au mercure :

- un type à structure en pastille plate ;
- un type à structure cylindrique ;
- un type à anode enroulée.

I - DESCRIPTION DES PILES OXYDE MERCURIQUE-ZINC

1°) Les éléments constitutifs :

La pile Ruben-Mallory conventionnelle est fabriquée soit sous forme cylindrique, soit sous forme plate (11-33-41-42-44-62-71-83-84-86). Malgré leurs différences de structure, toutes les deux utilisent les mêmes composants.

a) L'anode en zinc est réalisée de différentes façons :

- sous forme d'une pastille plate ;
- sous forme d'une anode enroulée en spirale ou en rouleau. Cette anode se présente sous forme d'une bande de papier d'environ 30 cm de long et de 0,7 cm de large, recouverte de poudre d'un côté, gaufrée de façon à augmenter sa surface et laisser de la place pour l'électrolyte.
- une troisième forme d'anode en zinc est utilisée dans les éléments cylindriques. Cette anode est constituée d'une superposition de cylindres creux empilés les uns sur les autres, faite de poudre de zinc, ce qui lui assure d'une part une structure poreuse et d'autre part, une grande surface active ; il faut 1,22 gramme de zinc pour produire 1 Ah.

Dans tous les cas le fabricant utilise un amalgame de zinc préparé en ajoutant 10 % de mercure pour 90 % de poudre de zinc ().

b) La cathode est constituée d'oxyde mercurique rouge HgO. Dans ces piles cet oxyde mercurique a une coloration noire car de l'oxyde est mélangé à 5 à 10 % de graphite de façon à augmenter la conductivité et la porosité (72) : cette similitude ne doit pas la faire confondre avec l'oxyde mercureux Hg_2O qui a un aspect gris foncé ou noir).

Cet oxyde mercurique HgO est fabriqué, non pas à partir du $Hg(NO_3)_2$, mais du $HgCl_2$ car les piles supportent mal les traces de nitrate. Le poids moléculaire de HgO = 216,61 et son équivalent gramme = 108,30.
Etant donné qu'un faraday correspond à 26,8 Ah, la quantité d'électricité que peut fournir 1 gramme d'HgO sera de 0,247 Ah. Il faut donc 4,05 g d'HgO pour obtenir 1 Ah. Dans les deux conditions normales d'emploi le rendement est de 90 % (97).

On peut ainsi calculer le poids théorique de mercure susceptible d'être introduit dans la pile lors de sa fabrication.

c) L'électrolyte est une solution de potasse à 40 % saturée de zincate de potassium, préparée en ajoutant du ZnO à du KOH. Il est incorporé à un produit gélatinisé, ce support étant du carboxyméthyl cellulose.
La quantité d'électrolyte nécessaire pour assurer le fonctionnement est d'environ 0,25 g par gramme de dépolarisant (HgO).

Dans les éléments fabriqués il y a quelques années, le contact de la potasse et de la poudre de zinc en excès fournissait de l'hydrogène actif. Aussi aujourd'hui fabrique-t-on des éléments de type équilibré préparés en ajoutant un petit excès de HgO par rapport au zinc (99). Ainsi, lorsque la pile est déchargée, toute la poudre de zinc est transformée en ZnO, l'électrolyte ne peut plus agir sur le zinc donc : il n'y a plus de production d'hydrogène. Ces éléments doivent être chimiquement purs. Une étude faite par YOSIZAWA (106) montre les interférences qu'une cathode contaminée par d'autres métaux provoque, entraînant notamment une diminution de la durée de vie des éléments.

2°) Assemblage des éléments :

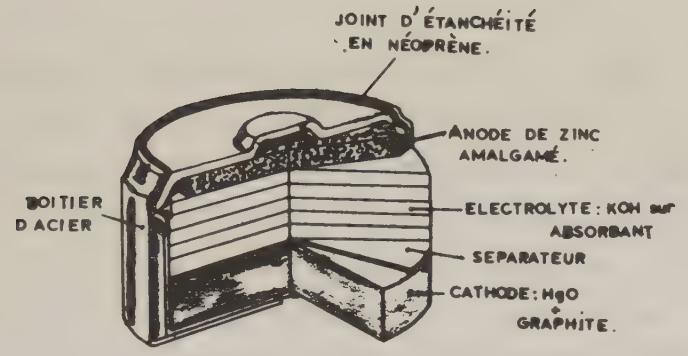
a) Les piles de type bouton :

- Les piles à structure en pastille plate : l'anode a la forme d'une pastille plate préparée par compression de poudre de zinc amalgamée et insérée à la partie supérieure d'un couvercle d'acier. Cette anode est strictement en contact avec la solution d'électrolyte.
- Piles à anode de zinc enroulée : la poudre de zinc amalgamée est étalée sur une feuille de papier absorbant, permettant ainsi l'imbibition de l'électrolyte. Le papier est ensuite gaufré, enroulé et introduit à l'extrémité supérieure de la pile.

Dans ces deux types de pile, la cathode est constituée d'une pastille plate de dépolarisant constitué d'oxyde mercurique et de graphite très pur (5 à 10 % en poids).
La cathode, insérée à la partie inférieure d'un boîtier d'acier est séparée de l'électrolyte par une pellicule de cellophane ou de plastique perméable seulement aux électrons et empêchant le passage des ions. L'assemblage final de la pile s'effectue par emboîtement des containers inférieurs et supérieurs.
Le couvercle de la partie anodique est réalisé, dans les éléments bouton, avec un alliage de cuivre (90 %) et de zinc (10 %), cequi permet d'assurer un bon contact électrique.
Ces couvercles en cuivre, tels qu'ils sont utilisés dans l'élément bouton, ne sont pas sujets à la corrosion.

L'étanchéité et l'isolement des containers sont assurés par un anneau de néoprène ou de polystyrène inséré entre les boîtiers anodiques et cathodiques.

Les deux moitiés de l'élément bouton sont assemblées par agrafage axial ou radial.



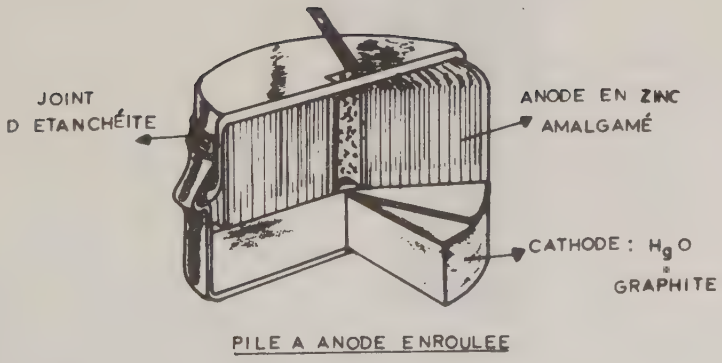


Figure n° 6 : Schémas des piles

A titre de précaution, le couvercle anodique est muni d'un dispositif qui s'ouvre en cas de pression excessive (83). Dans les éléments convenablement équilibrés, ce dispositif est superflu, mais sert de sauvegarde en cas d'erreur dans la proportion des matières actives ou de la présence d'impuretés dans ces produits (97).

b) *Piles de type cyclindrique* : les composants essentiels sont les mêmes que précédemment, seule la disposition des éléments diffère. Ici, la cathode de HgO est en position périphérique, plaquée contre la paroi interne du container d'acier. L'anode de zinc amalgamé est constituée de cylindres creux empilés les uns sur les autres, en position centrale dans l'élément. Anode et cathode sont séparées par l'électrolyte qui est lui-même absorbé sur un support de carboxyméthyl cellulose.

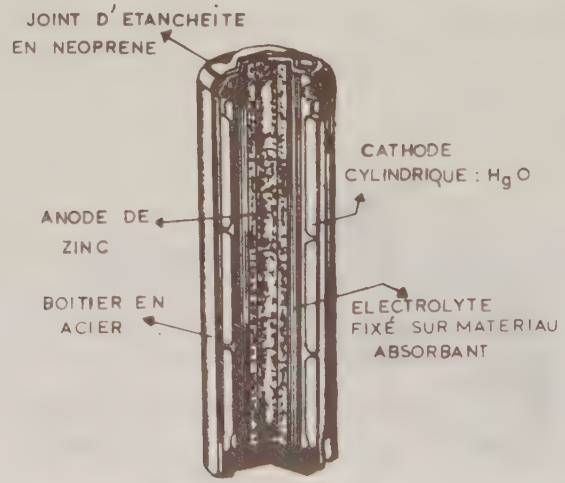


Figure n° 7 : Schéma d'une pile à structure cylindrique

3°) Dimensions et types d'éléments :

L'extension des applications de ces éléments oxyde mercurique-zinc a abouti à la fabrication de nombreux types de piles différant par leur capacité, donc par leur durée de vie.

Ainsi trouve-t-on parmi ces types de pile, la plus petite pile du monde d'une capacité de 1 m Ah (63) et à l'inverse une pile ayant une capacité de 1000 Ah pouvant fonctionner continuellement pendant 40 000 heures (85) avec une force électromotrice constante de 1,35 volts d'où son emploi pour les pacemakers.

Les différents types de piles au mercure fabriqués à l'heure actuelle par la société PR MALLORY & Cie sont donnés dans le tableau I avec indication de leur taille et du poids approximatif de mercure (voir page 67) introduit dans ces piles.

TABLEAU I

LES DIFFERENTS TYPES DE PILES AU MERCURE FABRIQUES PAR LA SOCIETE PR. MALLORY ET COMPANY

TYPES	D	H	P_p	C	T_{an}	P_{Hg}
RM 212 H	5,6	3,2	N.C	16	Pastille	0,1
RM 675 H	11,4	5,1	2,3	160	Pastille	0,8
1 R	15,4	12,4	7,9	650	Enroulée	3,1
RM 1 R	15,8	16,4	12,2	1000	Pastille	5,0
RM 4 R	30,2	16,5	42,5	3400	Pastille	18,0
PX 13	15,5	5,9	N.C	250	Pastille	1,2
RM 2550 R	63,6	13,5	155,7	13000	Pastille	62,9
RM 12 R	15,8	49,5	N.C	3600	Cylindre	18,0
RM 42 R	30,1	60,4	166,0	14000	Cylindre	67,2
RM CC 1	N.C	N.C	N.C	10^6	Pastille	5000

Type = type de fabrication ; D = diamètre en mm ; H = hauteur en mm ; P_p = Poids de la pile en grammes ; C = capacité en mAh

T_{an} = type d'anode ; P_{Hg} = Poids approximatif de mercure déterminé par le calcul en grammes.

II - THEORIE DES REACTIONS CHIMIQUES (63-83-97) :

La décharge de l'élément au mercure est la conséquence du transfert de l'oxygène de l'oxyde mercurique vers l'électrode de zinc. L'ensemble des réactions peut donc être représenté par l'équation : $Zn + H_2O + HgO \rightarrow H_2O + Hg + ZnO$ (1)

- A l'anode, la réaction qui se produit est la suivante :

$$Zn^{++} + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$$

c'est-à-dire que pour deux faradays on a :

$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^- \quad (2)$$

- A la cathode, la réaction est :

$$HgO + H_2O \rightarrow Hg(OH)_2 \rightarrow Hg^{++} + 2OH^-$$

et pour deux faradays on a :

$$HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^- \quad (3)$$

En additionnant les équations (2) et (3), on retrouve la réaction d'ensemble donnée à l'équation (1). Comme il y a apparition d'eau aux deux membres de l'équation, l'eau formée compense l'eau consommée et l'équation (1) peut s'écrire :

$$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg \quad (4)$$

Il apparait, aux bornes de la pile, une force électromotrice de l'ordre de 1,35 volts. Cette f. e. m. ne dépend en aucune façon de la dimension des électrodes mais uniquement de leur nature.

Elle résulte de la différence apparaissant entre les deux potentiels d'électrodes (+1,32 V) à l'anode et (-0,3 V) à la cathode :

$$+1,32\ V - (-0,3V) = 1,35\ V$$

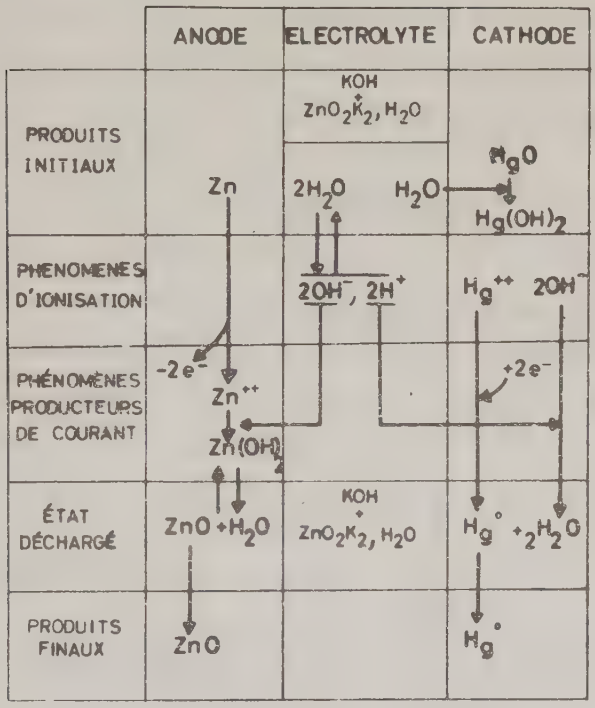


Figure n° 8 : Schéma des réactions d'oxydo-réduction lors de la décharge des piles oxyde mercurique-zinc

Nous voyons donc qu'il apparaît à la cathode lors de la décharge du mercure métallique Hg°.

III - CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES (63) :

La pile au mercure est une pile auto-dépolarisante : la barrière électrique qui se forme autour de la cathode n'est pas de l'hydrogène comme dans le système conventionnel des autres piles (type bioxyde de Manganèse-zinc) mais du mercure. Les ions neutres sont du même métal de base que ceux de la cathode : deux propriétés fondamentales en résultent : la force électromotrice et la résistance interne sont pratiquement constantes tout au long de la décharge.

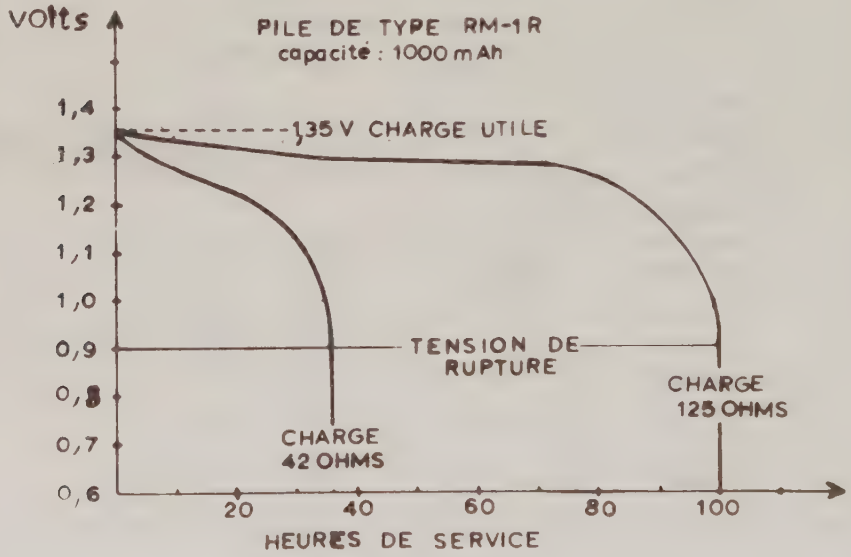


Figure n° 9 : Courbe de décharge d'une pile oxyde mercurique-zinc type RM 1 R

Comme le montre la courbe de décharge en fonction du temps, la tension reste constante et de 1,35 volts pendant les 97 % de la durée de vie de la pile. La tension de coupure étant obtenue à 0,9 volt. Ainsi, une pile de type RM 1 R pourra fonctionner pendant 95 h sans période de récupération (83).

III - EMPLOIS DES PILES (11-63) :

Lors de la Seconde guerre mondiale, l'U.S. Signal Corps cautionna très vite cette invention. La production, confiée à la société P.R. MALLORY, fut utilisée pour usage militaire ; elle dépassa vers la fin de la dernière guerre mondiale, le million de piles par jour (11).

Si aujourd'hui, la production a sensiblement diminuée pour les usages militaires, son extension s'est accrue pour les usages civils. Les piles fabriquées actuellement ont été considérablement améliorées à la suite de nombreux brevets d'inventions visant à perfectionner et accroître les performances de ces piles (14). Les piles oxyde mercurique-KOH-zinc, sont caractérisées par (63) :

- un fort rapport capacité/volume : c'est ainsi que la pile typ RM 42 R dont les dimensions sont celles d'une pile cylindrique ordinaire pour torche (3 cm de diamètre pour 6 cm de hauteur) a une capacité de 14 Ah pour un débit continu de 250 Ah et une tension de coupure de 0,9 volts. La capacité de l'élément au mercure est 4 à 5 fois plus importante que son équivalent zinc-carbone d'où son utilisation dans les domaines où la miniaturisation est nécessaire (recherche spatiale et engins balistiques).
- une longue durée de vie : le fait que les constituants internes n'aient pas tendance à s'attaquer mutuellement permet d'obtenir une longue durée de vie et de stockage sans perte appréciable de capacité. On a pu ainsi conserver des piles pendant 6 ans et retrouver 90 % de leur capacité initiale.
- nous rappelons que le potentiel de décharge est constant : la courbe de décharge en fonction du temps d'une pile au mercure est très plate et sa tension reste constante pendant plus des trois quarts de sa durée de vie.

De plus la pile peut débiter de façon constante sans nécessité de période de récupération.

- leur grande résistance aux conditions physicochimiques de l'environnement comme : la corrosion, la température, la pression.

Nous citerons les principales utilisations de ces piles :

1) Emplois dans le domaine médical : une tension constante, une longue durée de vie, un faible encombrement sont des atouts majeurs pour ce domaine. Leur utilisation fut préconisée pour les pacemakers (stimulateurs cardiaques) avec implantation du système électrique et de la pile dans le thorax du patient.

Une étude récente montre l'absolue étanchéité de ces piles HgO-Zn donc la non nocivité de ses constituants pour l'organisme du malade. Le seul inconvénient est l'obligation de réopérer le malade tous les trois ans, afin de remplacer la pile déchargée (85).

Ces piles sont également employées dans les appareils de prothèse auditive : leur potentiel constant pour un important rapport capacité/volume a permis la miniaturisation de ces piles et des appareils. Ainsi fabrique-t-on pour ces appareils des "piles bouton" d'un diamètre de 11,5 mm et d'une hauteur de 5 mm, d'une durée de vie de 96 heures pour un potentiel constant de 1,35 volt et d'une capacité de 160 mAh. La miniaturisation fut poussée encore plus loin puisqu'il existe la "pilule radio" type KM 212 H dont la taille est celle d'un comprimé d'aspirine. Cette pile peut être placée dans un appareil qui peut être avalé par un malade pour transmettre par radio des renseignements sur son cheminement dans le tube digestif.

2) Emplois dans les domaines militaires et spatiaux : Précédemment nous avons vu l'utilité de ces piles lors de la dernière guerre mondiale, puisqu'elles équipaient les postes émetteurs et récepteurs portatifs, appelés "handie-talkie" et "walkie-talkie". Ces postes étaient alimentés par 72 éléments montés en série fournissant une tension constante de 95 volts. Elles furent également utilisées dans les détecteurs de mines (33-42-84).

Plus récemment, grâce à la miniaturisation de ces éléments, il a été possible de loger ces piles dans une tête de fusée ou d'obus permettant ainsi d'avoir une tension stable, alimentant toute la partie électronique des appareils de mesure.

Nous citerons également l'exemple montrant la "grande résistance de ces piles aux conditions environnantes". En effet, lors d'une sortie dans l'espace, un astronaute américain portait à l'extrémité de chaque doigt des piles de type RM 1 R alimentant des ampoules électriques. En filmant cette expérience, il était ainsi possible de connaître à chaque instant la position des doigts de l'astronaute dans l'espace grâce aux traces lumineuses apparaissant sur la pellicule. Ces piles ont fonctionné dans des conditions de température, d'accélération et de vide très poussées (63).

3) Emplois dans les domaines industriels et électroniques : la pile au mercure est utilisée comme tension de référence, tension de polarisation et, dans certains cas, d'étalon secondaire.

4) Emplois dans le domaine photographique : les piles au mercure ont permis de faire de gros progrès dans la mesure de la luminosité et dans l'automatisme des appareils photo.

La pile de type PX 13 équipe toutes les cellules au cadmium qui nécessitent des tensions de référence très stables ainsi que les appareils de photo à diaphragme automatique.

5) Emplois dans d'autres domaines variés : leur longue durée de vie les rend idéales dans des instruments non récupérables, souvent stockés pendant de longues périodes avant de fonctionner : balises de détresse, bouées de sauvetage, systèmes de sécurité automatiques, etc... Récemment la miniaturisation de ces piles a permis de mettre au point la montre électrique fonctionnant pendant 2 ans dans des conditions d'étanchéïté parfaites.

En 1953, G. W. VINAL (97) s'interrogeait déjà sur la fourniture du mercure pour les piles HgO - Zn et écrivait "pour certaines applications, il sera toujours possible de récupérer les piles usagées et d'en extraire le mercure par distillation".

Aux Etats-Unis, la société PR MALLORY & Cie fabriquait en 1959, 30 millions de piles et accumulateurs de ce type utilisant 300 tonnes de mercure (82). Aujourd'hui, environ 450 tonnes de mercure sont utilisées par an. La quantité de mercure totale utilisée dans le monde pour la seule fabrication des piles est estimée à 1400 tonnes par an. Seule l'industrie de la soude et du chlore dépasse ce chiffre.

Il ne faut cependant pas oublier que les piles zinc-carbone contiennent du mercure amalgamé au zinc, cet amalgame ayant pour but de prolonger la durée de vie de ces piles.

Une étude prospective effectuée par EMERSON (25) montrait que la quantité de mercure utilisée par la seule fabrication des piles doublera d'ici 1980, portant ce chiffre à 3500 tonnes par an.

En France, en 1972, plus de 20 tonnes de mercure, contenu dans ces piles, étaient ainsi rejetées dans l'environnement.

Chaque année, dans le monde, plusieurs millions de dollars sont gaspillés et 1400 tonnes d'un métal dangereux sont dispersées dans la nature, prêtes à contaminer les systèmes limniques, flore et faune aquatique et en fin de chaîne, les consommateurs de poissons et de coquillages. Cette situation est d'autant plus regrettable que ce métal pourrait être aisément récupéré.

A l'heure actuelle, un projet de récupération est à l'étude en France, visant à recycler le mercure des piles à usage militaire.

D E U X I E M E P A R T I E

TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE I

ISOLEMENT DU MERCURE PAR VOIE CHIMIQUE

L'étude de la théorie électrochimique des piles oxyde mercurique-zinc vue au chapitre précédent, nous montre que du mercure métallique est libéré au cours de la réaction chimique entre l'oxyde mercurique, le zinc métallique en poudre et l'électrolyte (KOH, saturée de zincate de potassium).

La réaction globale s'écrit : $Zn + HgO \rightarrow Hg^{\circ} + ZnO$, du mercure liquide est néo formé dans la pile usagée.

Le but que nous nous sommes proposés d'étudier est de réutiliser et de recycler le mercure métallique ainsi formé lors de la réaction chimique.

I - TECHNIQUES D'OUVERTURE DE LA PILE

A - TECHNIQUES MANUELLES :

La pile étant étanche par construction, il est indispensable d'ouvrir la pile afin de récupérer le mercure néo formé. Cette ouverture est rendue difficile par les faits suivants :

- l'étanchéité de ces piles doit être indispensable et absolue à cause de leurs multiples utilisations dans les domaines spatiaux et médicaux entre autres.

- leur mode de fabrication dit "par agrafage axial" rend difficile la séparation des containers anodiques et cathodiques. L'étanchéité est assurée en effet par un joint de polyéthylène serti à la jonction des boîtiers d'aciers anodiques et cathodiques.
- lorsque la pile est complètement déchargée (tension de rupture de 0,9 volt) il existe à l'intérieur de la pile une surpression provoquée par le changement d'état de l'oxyde mercurique transformé en mercure métallique.

Plusieurs modes d'ouverture manuelle ont été envisagés afin de récupérer directement le mercure métallique formé.

1°) Les premiers essais ont consisté à provoquer l'ouverture de la pile à l'aide d'un poinçon :

Nous avions pensé qu'en perçant de part en part les containers d'aciers (anodiques et cathodiques) à l'aide d'un poinçon, les gouttelettes de mercure compressées dans les structures de la pile pourraient se rassembler en une grosse goutte qui serait facilement récupérable du côté cathodique. Cependant, si une surpression existe effectivement dans la pile usagée, celle-ci est brusquement augmentée lors de l'enfoncement du poinçon dans le container, entraînant la projection de fines gouttelettes de mercure dans toutes les directions.

De plus, l'isolement de la partie anodique et de la partie cathodique est assurée par l'électrolyte d'une part et, d'autre part, par un disque de nylon ou de papier paraffiné, de ce fait la plus grande partie du mercure métallique reste localisée à l'endroit où la réaction chimique est produite. Lors du percement à l'aide d'un poinçon ou d'un clou, les gouttelettes de mercure envahissent ainsi toutes les structures de la pile.

En raison de la mise en contact des compartiments anodiques et cathodiques lors de la perforation, les gouttelettes de mercure diffusent vers l'anode de zinc et rencontrent au passage de la potasse, y sont retenues. Au lieu de se réunir, les fines gouttelettes se dispersent.
L'entraînement ultérieur des constituants internes par un jet de pissette ou une seringue à travers le trou ainsi pratiqué, ne permet pas aux gouttelettes de mercure contenues de se réunir et d'être récupérées. Les raisons de l'échec de la méthode que nous venons de décrire nous ont été révélées par l'ouverture pure et simple du boitier d'acier.

2°) Méthode par décollage du container anodique par étirement axial :

Les éléments constitutifs de la pile MALLORY type RM 675 H sont répartis, lors de la fabrication, dans deux boitiers d'acier :
- le boitier supérieur contient la poudre de zinc pressée ;
- le boitier inférieur contient la pastille d'HgO mélangée à du graphite et surmontée de la solution d'électrolyte.

Entre ces deux boitiers un joint de polyéthylène ou de néoprène assure l'étanchéité des deux composants assemblés.
Le boitier supérieur, enchâssé dans le boitier inférieur est scellé par "agrafage axial" sur le joint de polyéthylène.

Plusieurs essais de récupération du mercure contenu dans ce type de piles ont consisté à utiliser le moyen inverse de fabrication c'est-à-dire un "désagrafage" à l'aide de la pointe d'un tournevis insérée entre le joint de polyéthylène d'une part et l'extrémité supérieure du boîtier cathodique d'autre part. Ce processus nous permet, en tirant latéralement, de dégager ainsi le couvercle anodique.

Ce mode d'ouverture, simple en apparence, présente de multiples inconvénients dont les principaux sont :

- difficulté d'introduire l'extrémité d'un tournevis ou tout autre objet contondant entre le joint de polyéthylène et le boîtier d'acier cathodique.
- obligation de maintenir la stabilité de la pile par un moyen de serrage quelconque (étau, pince) que les petites dimensions de la pile rendaient très difficile. Or, si le serrage est trop important, il se produit de petites ouvertures dans la pile provoquant la fuite du mercure hors de l'élément.
- projection du mercure dès qu'une petite ouverture est pratiquée dans la pile.
- longue durée de l'opération.

Ces inconvénients nous ont fait abandonné ce système d'ouverture

B - TECHNIQUES MECANIQUES

1°) Sectionnement de la pile : Le principe de la méthode consiste dans un découpage du container d'acier selon le plan axial de la pile.

Dans un premier temps nous avons employé un disque diamanté adapté à une roulette de dentiste (3000 à 4000 trs/mn).

Par ce moyen trois inconvénients majeurs sont apparus :

- difficulté de maintenir l'immobilité de la pile même par un moyen de serrage adéquat (étau ou pince).
- l'échauffement des boîtiers d'acier entraîne une perte non négligeable de mercure métallique due à la vaporisation.
- la vitesse de rotation du disque diamanté provoque une projection des gouttelettes de mercure due à la force centrifuge.

D'autre part les éléments internes de la pile sont écrasés et adhèrent fortement aux parois, la récupération de ses constituants internes est rendue impossible.

Une petite scie circulaire adaptée sur une perceuse type "BLACK et DECKER" a également été employée. Si la vitesse de rotation est moins grande que précédemment, les problèmes restent les mêmes. Malgré une diminution des pertes par projection, ces dernières sont aggravées par un échauffement plus grand des enveloppes d'acier provoquant une importante volatilisation du mercure.

2°) Ouverture de la pile à l'aide d'un emporte-pièces :

Le principe de la méthode consiste à provoquer la séparation des deux compartiments en détruisant la zone la plus faible de la pile, c'est-à-dire, à la zone jonctive des containers anodiques et cathodiques, où le joint de polyéthylène est enchassé. Ceci a été obtenu grâce à un emporte-pièces dont la partie coupante possède un diamètre tel qu'il est supérieur au diamètre de la partie anodique mais inférieur au diamètre de la partie cathodique.

L'application de l'emporte-pièces sur la pile correspond très exactement à la zone annulaire du joint. La pression exercée sur l'emporte-pièces provoque l'enfoncement du joint en matière plastique et le découpage des containers de la pile.

L'emporte-pièces que nous utilisons est du type classique et existe en différentes tailles définies par le diamètre de la partie tranchante. Il est ainsi facile de choisir les caractéristiques en fonction du diamètre des piles à ouvrir.

Deux parties peuvent être décrites : le corps de l'emporte-pièces est fait d'un cylindre plein d'acier trempé. Son extrémité supérieure est pourvue d'une partie champfreinée plate sur laquelle peut être appliquée une pression.
La partie inférieure est un cylindre creux dont un orifice ovalaire a été découpé latéralement. L'extrémité inférieure du cylindre creux est terminée par une partie cônique et constitue la partie coupante.

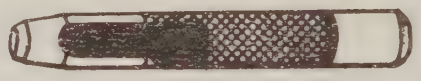


Figure n° 10 : Schéma de l'emporte-pièces utilisé

- Choix de l'emporte-pièces :

L'emporte-pièces utilisé par nos essais a été choisi de façon à ce que le diamètre de sa partie inférieure coupante corresponde exactement au diamètre externe du couvercle anodique de la pile. La partie coupante de l'emporte-pièces est posée à la jonction du joint de polyéthylène et du container cathodique. Nous avons fait figurer sur le schéma ci-contre la coupe longitudinale de l'extrémité de l'emporte-pièces montrant la correspondance entre le diamètre inférieur de la partie tranchante et le diamètre du joint de polyéthylène.

Figure n° 11 : Coupe longitudinale de l'extrémité inférieure de l'emporte-pièces

Nous employons une presse hydraulique type RIIC, utilisée pour préparer des pastilles de KBr pour la spectrographie infrarouge. Cette machine nous permet d'obtenir une pression efficace pouvant aller jusqu'à 25 tonnes.

- Protocole expérimental :

L'ensemble pile et emporte-pièces est disposé côté cathodique dans un récipient de plastique résistant à une forte pression.

On évite la perte des gouttelettes de mercure par projection en adaptant à la base inférieure de l'emporte-pièces un bouchon de plastique creux, percé dans sa partie centrale et formant ainsi une collecte autour de l'emporte-pièces.

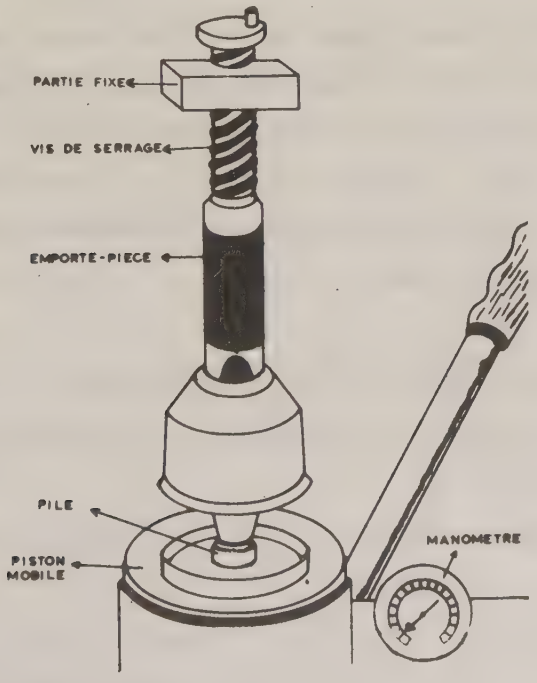


Figure n° 12 : Schéma de l'ensemble pile et emporte-pièces sur la presse hydraulique

Le mercure libéré par la surpression existant dans la pile lors du découpage par l'emporte-pièces, tombe ainsi directement dans le récipient de plastique placé sous l'ensemble pile + emporte-pièces.

Une pression comprise entre 500 kg et 1 tonne est nécessaire pour rompre les joints et enveloppes d'acier et de cuivre des containers anodiques et cathodiques.
La pile est ainsi partagée en deux fragments :

- une partie centrale se présentant sous forme d'une rondelle où sont rassemblés tous les constituants internes (anode + électrolyte + cathode). Cette partie est habituellement enchâssée dans le cylindre creux de l'emporte-pièces.
- une partie externe se présentant sous la forme d'une bague d'acier débarrassée de tous les constituants intéressants.

Par l'orifice ovalaire et latéral de la partie creuse de l'emporte-pièces, nous dégagerons la pastille ainsi découpée par pression. Le dégagement de cette "rondelle" est effectué par introduction dans l'orifice latéral de l'emporte-pièces d'une tige métallique (tel qu'un petit tournevis) nous permettant de pousser verticalement.

II - RECUPERATION DU MERCURE PAR VOIE MANUELLE

1°) Description des éléments récupérés après ouverture par l'emporte-pièces :

Les éléments internes de la pile sont récupérés dans un bécher de verre.

La rondelle extraite par l'emporte-pièces contient :

- les couvercles d'acier des containers anodiques et cathodiques
- le mercure métallique néo formé dans la pile
- le HgO non transformé en mercure métallique

- l'oxyde de zinc transformé
- un reste de zinc métallique (en principe il n'y en a plus dans les éléments équilibrés)
- l'électrolyte, c'est-à-dire la potasse et son absorbant, la carboxyméthyl cellulose
- du graphite qui sert de liant à l'oxyde mercurique lors de la fabrication de la cathode
- éventuellement, dans les éléments boutons, une calotte de cuivre recouvrant l'anode et servant de contact.

Ces éléments, rassemblés dans un bécher, sont soumis à une agitation visant à réunir les gouttelettes de mercure métallique néo formé dans la pile.
De fines gouttelettes de mercure restent cependant accrochées aux structures de la pile.
Habituellement, pour éviter la projection de particules sur les parois de verre du bécher, nous ajoutons une petite quantité d'eau (10 ml) dans le fond du bécher.

2°) Récupération du mercure néo formé :

Comme nous l'avons décrit, le mercure de la pile se trouve déjà sous forme de gouttelettes très petites.
Le problème consiste à réunir ces fines particules de mercure en une goutte unique relativement facile à manipuler ; la coalescence des gouttes peut être réalisée par agitation.
Différents essais préliminaires nous ont permis de rejeter certaines techniques d'agitation.
Ainsi, l'agitation magnétique casse les gouttes de mercure au lieu de les rassembler. Il en est de même lors de l'agitation réalisée à l'aide de l'appareil WORTEX°.

° *Wortex Jr. Mixer. Scientific Industrise International Inc. (U.K.) LTD*

Le procédé que nous préconisons est le suivant : une agitation préliminaire aux ultra-sons permet de dégager les billes de mercure contenues dans les structures les plus profondes de la pile. Ce moyen permet également de faire précipiter les très fines gouttelettes de mercure surnageantes. Cependant une autre partie des gouttelettes se dépose sur les parois du bécher. L'emploi d'une simple spatule d'aluminium donne les meilleurs résultats puisqu'une agitation modérée permet, après passage aux ultra-sons, aux gouttes de mercure adsorbées sur les parois de se rassembler dans le fond du bécher.

Une agitation énergique de quelques minutes est nécessaire pour choquer le plus souvent possible les couvercles d'acier contre les parois du récipient de verre. Les chocs ont pour but d'extraire les gouttelettes de mercure encore retenues par les structures de la pile. Les enveloppes d'acier peuvent être retirées de la solution aqueuse par un petit aimant comme celui d'un agitateur magnétique.
Les éléments en plastique surnagent et sont facilement éliminés de la solution par flottaison.

Dans le bécher, nous avons deux phases liquides :
- une phase liquide supérieure contenant en suspension les différents éléments constitutifs de la pile ;
- une phase liquide inférieure constituée uniquement du mercure néo formé dans la pile.

3°) Récupération du mercure présent dans les structures de la pile :

Le but est d'extraire le mercure précipité, mais également le mercure encore maintenu en suspension.

Ce mercure se présente sous quatre formes différentes :

- le mercure liquide néo formé, facilement récupérable par simple gravité ;
- du mercure métallique se trouvant sous forme de fines gouttelettes surnageantes non agglutinables entre elles. Ces fines particules se déposent sur les parois du récipient de verre ou de plastique par un effet d'adsorption ;
- sous forme d'amalgame avec le zinc (10 % du poids de zinc introduit) ;
- sous forme de HgO.

La récupération du mercure néo formé est aisée. Il suffit de séparer le mercure précipité par simple décantation de la partie surnageante. Cependant pour éviter des pertes de mercure, nous préférons transvaser le mercure et la suspension dans une ampoule à décanter. Le mercure est récupéré par ouverture au robinet de vidange.

Le mercure est lavé à l'eau distillée, filtré sur filtre de papier percé d'un trou : ce procédé permet aux impuretés encore présentes d'être retenues sur le filtre.
Les récipients ayant contenu et ayant servi à pipeter la suspension, sont lavés avec de petites quantités d'eau distillée ; les eaux de lavage sont réunies dans l'ampoule à décanter.

4°) Résultats :

Nous avons reproduit sur les tableaux suivants (tableaux II,III et IV) les résultats obtenus lors d'essais de récupération du mercure après ouverture des piles à l'aide d'un emporte-pièces.

Pour chacun de ces essais nous donnons :

- la quantité de mercure récupérée = P_{Hg}
- la quantité théorique de mercure obtenue introduite dans la pile lors de sa fabrication (cf. page 67) = P'_{Hg}.
- le pourcentage de récupération = $\frac{P_{Hg}}{P'_{Hg}}$

TABLEAU II

RESULTATS DE LA RECUPERATION DU MERCURE APRES OUVERTURE PAR UN EMPORTE PIECES SUR DES PILES DE TYPE RM 675 H

Nombre de piles	P_{Hg}	P'_{Hg}	$\frac{P_{Hg}}{P'_{Hg}}$
1	0,35	0,80	43,70
1	0,30	0,80	37,50
4	1,09	3,20	34,00
5	1,61	4,00	41,25
5	2,67	4,00	66,60
5	2,25	4,00	56,20
10	3,53	8,00	44,00
10	3,30	8,00	41,20
10	3,56	8,00	44,40
10	3,58	8,00	44,60
10	3,85	8,00	48,00
10	3,87	8,00	48,20

TABLEAU III

RECUPERATION DU MERCURE SUR DES PILES RM 1 R

APRES OUVERTURE PAR UN EMPORTE PIECES

Nombre de piles	P_{hg}	P'_{hg}	$\frac{P_{hg}}{P'_{hg}}$
1	2,9	5	58,0
1	2,7	5	54,0
3	5,8	15	38,5

TABLEAU IV

RECUPERATION DU MERCURE SUR DES PILES RM 12 R

APRES OUVERTURE PAR UN EMPORTE PIECES

Nombre de piles	P_{hg}	P'_{hg}	$\frac{P_{hg}}{P'_{hg}}$
1	11,3	18	62,3
1	11,3	18	62,3
1	11,0	18	60,9

L'examen des tableaux II, III et IV nous montre que les quantités de mercure récupérées après ouverture par un emporte-pièces sont comprises entre 40 % et 60 % par rapport à la quantité de mercure totale (et théorique) introduite dans la pile lors de sa fabrication (voir page 67).

En effet, les utilisateurs jettent ces piles lorsque la tension de rupture de 0,9 volt est atteinte.
Dans ces conditions, il restera une quantité d'oxyde mercurique non réduit en mercure métallique et non récupérable lors de l'ouverture par l'emporte-pièces.

L'idéal serait de pouvoir transformer tout l'oxyde mercurique contenu en mercure métallique avant l'ouverture. Cela serait possible en provoquant la décharge totale de la pile en la plongeant, par exemple, dans une solution saline relativement concentrée.
A l'ouverture ultérieure par l'emporte-pièces, nous pourrions espérer obtenir une plus grande quantité de mercure métallique sans toutefois atteindre la quantité optimum. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, de l'oxyde mercurique est ajouté en excès par rapport au zinc dans la pile. D'autre part, du mercure se trouve masqué sous forme d'amalgame avec le zinc, enfin, une partie du mercure est adsorbée sous forme de fines gouttelettes sur les parois de verre et ne peuvent être réunies par un moyen physique simple.
L'emploi d'une technique chimique a été envisagé de façon à récolter le mercure restant dans la pile en le transformant en un sel ionisé soluble, tandis que l'oxyde mercurique en suspension est solubilisé. Le traitement ultérieur de cette solution permettra d'obtenir soit du mercure métallique, soit de l'oxyde mercurique.

III - RECUPERATION DU MERCURE PAR VOIE CHIMIQUE

Parmi les nombreuses réactions de précipitation du Hg° possibles, de nombreux chercheurs ont proposé de déplacer le mercure de ses sels en solution par l'utilisation des métaux plus électonégatifs que lui.

En effet, le mercure est un métal très électropositif. En solution aqueuse (1-69), le mercure mercureux (de potentiel électrochimique = 0,7961 V) et mercurique (E = + 0,851 V) sont susceptibles d'être déplacés par des métaux plus électronégatifs tels que le cuivre (+ 0,34 V), le zinc (- 0,7628 V), l'aluminium (- 1,28 V) (102) ou encore par des réducteurs minéraux comme le $SnCl_2$ (+ 0,2 V) ou organiques tels que l'hydrazine (56-102) et l'éthanolamine (79).

C'est ainsi que REINSCH, le premier (80) a utilisé le cuivre métallique pour isoler le mercure d'une solution aqueuse contenant du chlorure mercurique.
L'aluminium est utilisé par REICHARD (60) et le zinc par FRANCOIS (30-31-32). Cependant, il semble que seul le cuivre ait retenu l'attention de nombreux auteurs comme MERGET (61), RICHARD et SINGER (81) ou autres (34-35-47-53-64).
La même réaction est également utilisée pour le mercure organique par GORDON (40).
RICHARD, SINGER et PUSCHIN précisent les conditions physiques du déplacement et montrent que le potentiel du mercure en solution est plus important de 0,42 V que celui du cuivre (81-73).
Si les conditions expérimentales de ces auteurs permettent un dosage quantitatif en microméthode, aucune n'indique les conditions d'application aux quantités de l'ordre du gramme environ.

A - Protocole d'essais de la méthode

1) La récupération du mercure métallique des piles étant impossible directement en raison de la dispersion considérable du mercure dans le milieu, il est nécessaire de solubiliser le mercure par traitement nitrique, puis après séparation des particules et substances insolubles, de traiter la solution obtenue, par le cuivre selon la technique de VITTE-MERGET (15),

technique qui nous a semblé la plus pratique pour cette opération. La méthode comporte donc deux temps :

a) transformer du mercure en nitrate mercurique, par addition d'acide nitrique dilué ;

b) déplacement en mercure par de la tournure de cuivre.

2°) *Etude des deux temps de la réaction :*

a) *Premier temps*. Transformation du mercure métallique en sel de mercure : le choix de la concentration en acide nitrique :

L'acide nitrique est le plus intéressant car les sels de mercure obtenus, nitrate mercurique et surtout nitrate mercureux, sont les sels de mercure les plus solubles (69-73). Cette solubilité peut être accompagnée d'une hydrolyse en excès d'eau. Cependant, cette hydrolyse est lente à froid avec formation de sels basiques insolubles.

La limite de concentration de l'acide nitrique à employer est extrêmement importante car un trop grand excès d'acide nitrique risquerait d'attaquer les autres métaux et oxydes métalliques présents dans la pile.

Les critères que nous avons choisis pour déterminer cette concentration sont les suivants :

- une transformation rapide du mercure en nitrate mercureux ;
- une transformation totale en nitrate mercureux.

Le protocole utilisé est le suivant :

Dans une série de 10 tubes à essais, une quantité fixe de mercure métallique (1 g) a été ajoutée. Des concentrations variables d'HNO_3 dans un volume fixe de 3 ml ont été ajoutées, ces dilutions sont obtenues à partir d'HNO_3 de densité 1,39 (soit 882 g d'HNO_3/1).

TABLEAU V

CHOIX DE LA CONCENTRATION D'ACIDE NITRIQUE

N° DES TUBES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume d'HNO_3° en ml	0,2	0,4	0,64	0,85	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1
Quantité de Hg en g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Résultats

- dans le tube n° 1, le mercure est lentement attaqué ; la réaction s'arrête rapidement (défaut d'acide nitrique).
- dans les tubes 2, 3 et 4, la réaction est lente et partielle.
- dans les tubes 5, 6 et 7, la réaction est totale ; le délai de disparition totale du mercure le plus court est obtenu pour les tubes 6 et 7 (environ 15mn). La transformation du mercure en nitrate est totale.
- dans les tubes 8, 9 et 10, la réaction est très rapide ; la réaction parasite, provoquant la transformation du Hg^c en nitrate mercurique, est atteinte car nous sommes en grand excès d'acide. De ces expériences, nous pouvons déduire que l'attaque est maximale lorsque l'acide nitrique est dilué, c'est-à-dire, lorsque le poids d'acide nitrique est sensiblement égal au poids du mercure mis en expérience.

b) *Deuxième temps* : Précipitation du mercure par le cuivre :

Nous avons préparé une série de tubes contenant des quantités variables de mercure, ce dernier est solubilisé par une quantité d'acide nitrique, déterminée par l'expérience

° *HNO_3 MERCK, D = 1,39, 41 degrés baumés.*

précédente. A un volume de 1 ml correspondra un poids de HNO_3 égal à 1 x 0,882 (égal au poids de mercure utilisé). La quantité théorique de cuivre à mettre en oeuvre est déterminée par la réaction de déplacement :

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu^\circ \rightarrow 2\ Hg^\circ + Cu\ (NO_3)_2$$

Un atome de cuivre métallique précipite deux atomes de mercure métallique. Théoriquement, pour que 1 g de mercure précipite, il faudrait ajouter 160 mg de cuivre métallique. Expérimentalement, si nous ajoutons cette quantité de cuivre théoriquement nécessaire pour précipiter tout le mercure en solution, on se rend compte que la précipitation du mercure et son rassemblement au fond du bécher ne sont pas obtenus mais sont réalisés pour un poids de cuivre sensiblement équivalent à celui du mercure mis en expérience, soit près de six fois plus qu'en théorie. Ce résultat a été obtenu à la suite d'un certain nombre d'essais réalisé en ajoutant des quantités croissantes de cuivre en tournure dans les solutions mercurielles et en tenant compte des résultats précédemment obtenus.

B - Protocole expérimental :

Après divers essais, les conditions expérimentales ayant donné les meilleurs résultats sont les suivantes :

Du mercure métallique est mis dans un bécher de 50 ml. La solubilisation du mercure métallique est assurée par de l'acide nitrique dont la quantité à employer correspond au poids de mercure mis en expérience.

La quantité de cuivre métallique à ajouter dans la solution nitrique doit être égale et même supérieure au poids de mercure mis en expérience.

Premier temps :

- une adjonction de tournure de cuivre est faite aussitôt après la solubilisation du mercure métallique. Nous additionnons environ la moitié de la quantité totale à introduire.
- lorsque la réaction de déplacement est arrêtée (arrêt de dégagement gazeux attestant la disparition d'acide nitrique en solution) nous sommes en présence de mercure métallique et de cuivre non transformé. Le contenu du bécher est transvasé dans une ampoule à décanter afin de récupérer le mercure métallique précipité.
- la pesée du mercure ainsi obtenu, nous révèle que seule une partie a été déplacée soit 50 % en moyenne après 24 heures. La solution contient donc encore des sels de mercure en solution.

Deuxième temps :

Nous ajoutons la deuxième quantité de tournure de cuivre (l'autre moitié) dans la solution, introduite dans l'ampoule à décanter. Si aucun dégagement ne se produit, il y a un manque d'acide nitrique : nous ajouterons alors une quantité d'acide nitrique égale au poids du cuivre mis en expérience, afin que la réaction de déplacement reprenne.
Aussitôt après adjonction de l'acide nitrique, nous constatons que les lames de cuivre se recouvrent d'une pellicule gris-argent, alors que la solution devient bleue attestant ainsi que la réaction de déplacement a repris. D'autre part, la solution verdit par dégagement de vapeurs nitreuses.

Les lames de cuivre, ajoutées se dissolvent donc par deux mécanismes :

- déplacement du mercure mercureux et mercurique en solution par le cuivre métallique ; ce dernier passant sous forme de

nitrate cuivrique ;

- action directe de l'acide nitrique sur le cuivre, évitant ainsi l'action de l'HNO_3 sur le mercure précipité. De plus, la formation de $Cu(NO_3)_2$ est bénéfique puisque certains auteurs montrent qu'un excès de nitrate cuivrique en solution est favorable à la précipitation du mercure (73-81).

Le mercure déplacé se détache de la lame de cuivre et précipite. Par ouverture du robinet de vidange de l'ampoule à décanter, le mercure métallique est récupéré dans un tube à essai. Le mercure ainsi précipité est rassemblé, lavé à l'eau distillée et à l'alcool éthylique, filtré sur un filtre percé de trous et pesé.

Résultats

Nous avons réuni dans le tableau V, les résultats de nos essais, résultats qui nous ont permis de calculer le rendement de cette réaction chimique.
Les expériences ont porté sur 5 échantillons dont les poids en mercure varient entre 5 grammes et 25 grammes.

Discussion

L'examen de ce tableau nous montre que le rendement, après pesée du mercure, est supérieur à 95 % dans 4 cas sur 5. Nous pouvons en conclure que la réaction est quantitative en macrométhode et confirme les résultats obtenus en microméthode. La quantité de cuivre mise en expérience doit être 6 fois plus importante pour provoquer une précipitation quantitative du mercure.

TABLEAU V

RENDEMENT DE LA REACTION DE PRECIPITATION DU MERCURE PAR LE CUIVRE

P_{Hg}	P_{Cu}	P_{NHO_3}	V_{NHO_3}	TEMPS	P'_{Hg}	$\frac{P}{P'}$
5,00	6,19	19,5	20	48	4,77	95,40
5,14	6,00	20,0	22	72	4,95	96,27
5,60	6,00	20,0	22	48	5,33	95,10
14,64	15,15	30,0	35	72	13,52	92,34
25,11	26,6	70,0	70	72	24,59	97,90

Légende : P_{Hg} = poids en grammes de mercure métallique mis en expérience

P'_{Hg} = poids de mercure récupéré

P_{Cu} = poids de cuivre mis en expérience

V_{HNO_3} = volume total en ml d'HNO_3 (d = 1,39) mis en expérience soit (V x 0,882 en poids (grammes)).

P_{HNO_3} = poids d'acide nitrique mis en expérience

Temps = temps total d'expérimentation en heures

$\frac{P}{P'}$ = pourcentage de récupération.

Les résultats expérimentaux nous apprennent trois ordres de faits :

- cette réaction est une réaction d'échange donc pouvant s'opérer dans les deux sens.
- la vitesse de réaction s'infléchit et se ralentit lorsque la quantité de mercure mercureux ou mercurique en solution diminue.

- cette réaction de déplacement d'un métal par un autre est une opération longue puisque le rendement maximum est atteint au bout de 72 heures. Ceci prouve que la vitesse de réaction diminue au fur et à mesure que la solution s'apauvrit en sel mercureux et mercurique ;
- cette réaction est quantitative en macrométhode aux erreurs d'expériences près (pesées, manipulations diverses). Cependant, on peut objectiver que le mercure précipité par cette méthode l'est sous forme d'amalgame avec le cuivre (6-53). Or, la solubilité du cuivre dans le mercure à la température ambiante est faible et inférieure à 2 g pour 1000. D'autre part, un des moyens de purification du mercure métallique, utilisé par l'industrie, est de le faire passer dans une solution d'acide nitrique dilué afin de le débarrasser des métaux résiduels et en particulier du cuivre. De ce fait, le pourcentage de récupération du mercure ainsi déterminé, est très certainement supérieur à celui qu'on aurait obtenu si le mercure avait été débarrassé du cuivre, cependant cette erreur ne devrait pas dépasser 1 %.

Nous avons voulu savoir si la solution cuivrique contenait encore du mercure en solution. A titre de contrôle, nous avons recherché dans la solution cuivrique, après récupération du mercure précipité, si elle renfermait des microquantités en solution. Nous n'avons pu utiliser de technique colorimétrique car nous avons de grandes quantités de cuivre en solution. Nous avons plongé une lame de cuivre pendant plusieurs heures dans la solution saturée en nitrate de cuivre. L'expérience nous montre que dans la majorité des cas, tout l'acide nitrique a été consommé par le cuivre.

Si au début la lame de cuivre reste intacte, au bout de 24 heures, une lame retirée de la solution montre un aspect grisâtre prouvant la présence de mercure encore contenu dans la solution, mais irrécupérable par précipitation.
Pour plus de sûreté, nous avons utilisé la méthode de MERGET (61) une lame de cuivre retirée de la solution nitrique est insérée entre deux feuilles de papier buvard imprégnées de nitrate d'argent. Lorsque le papier prend une teinte brune ou noire, ceci atteste l'existence de mercure sur la lame de cuivre donc dans la solution.
Après plusieurs essais, nous constatons que chaque fois le papier prend une teinte marron clair, prouvant que la solution contient encore du mercure. Un dosage quantitatif du mercure en solution n'a pu être effectué pour les réactions colorimétriques ou titrimétriques utilisant la méthode de microdosage du mercure en solution (diphényl carbazone, dithizone) ou la méthode de Volhard : la solution étant saturée en nitrate cuivrique, le cuivre interfère fortement dans ces réactions de détection de l'ion mercure.

C - Application de ce protocole expérimental aux piles HgO-Zn

Les expériences préliminaires ayant donné des résultats encourageants, nous avons tenté d'adopter ce protocole à la récupération du mercure contenu dans les piles ouvertes. Nous rappelons qu'une première quantité de mercure, que nous appelons "mercure de première pression" a été isolée lors de l'ouverture manuelle.

A côté de ce mercure, facilement récupérable, une autre partie du mercure liquide est disséminée sous forme de fines gouttelettes dans les structures anodiques et cathodiques et, est donc irrécupérable par un moyen physique simple.
Nous rappelons également qu'une partie du métal a été ajoutée à l'anode de zinc, sous forme d'amalgame (10 % de Hg pour 90 % de Zn).

1) Mode opératoire et technique :

Nous décrivons ici un mode opératoire ayant donné les résultats les plus reproductibles.

Premier temps : Le contenu de 5 ou 10 piles MALLORY de type RM 675 H préalablement ouvertes et débarrassées de tout les éléments en acier, sont mises en solution aqueuse (volume final de 50 ml eaux de lavage comprises). Le mercure de première pression, récupéré par simple gravité est pesé (cf. p 94-95). En se basant sur les essais préliminaires, nous emploierons un poids d'acide nitrique égal au poids de mercure à récupérer pour le transformer totalement et rapidement en nitrate mercureux ou mercurique. Pour connaître le volume d'acide nitrique à ajouter dans la solution, nous nous basons sur le fait qu'une pile RM 675 H contient entre 760 et 800 mg de mercure (cf. p 67).

Nous avons montré précédemment que la quantité de mercure récupérée lors de l'ouverture était égale à environ la moitié du mercure total, introduit dans la pile (soit environ 3,5 g pour 10 piles).
Nous ajouterons donc une quantité d'acide nitrique permettant de récupérer les 4 à 4,5 g restants. En fait, nous en ajoutons un excès (25 % environ) car nous ne sommes pas seulement en présence de mercure pur, mais en présence de nombreux autres

éléments constitutifs de la pile (zinc, zincate, potasse, HgO, graphite, etc...).

Les constituants internes de la pile en suspension dans l'eau sont additionnés d'une quantité d'acide nitrique comprise entre 10 et 12 ml, qui tiendra compte des phénomènes précédents.

Dans ces conditions, le poids d'acide nitrique à utiliser est compris entre 8 et 10 g. L'attaque du mercure et du zinc par l'acide nitrique est immédiate. Cependant, pour plus de sécurité, nous attendons entre 15 et 30 minutes de façon à être certains de la transformation complète du mercure en nitrate mercureux et mercurique. Puis, nous additionnons à la solution nitrique une quantité de cuivre dont le poids est égal à celui du mercure à précipiter, soit ici, entre 4 et 5 grammes. Cette quantité est ajoutée en deux fois à la solution nitrique (la moitié chaque fois).

Deuxième temps : La suspension nitrique est versée dans une ampoule à décanter de façon à pouvoir récupérer le mercure au fur et à mesure de sa formation. Une première quantité de tournure de cuivre est ajoutée (la moitié de la quantité totale soit 2 à 2,5 g). Au bout de 24 heures, une première quantité de mercure déplacée par le cuivre est récupérée par ouverture du robinet de vidange de l'ampoule à décanter.

A ce moment, nous ajoutons la deuxième partie de tournure de cuivre (2 g) ainsi qu'une deuxième quantité d'acide nitrique égale au poids de cuivre mis en expérience.

Dans ces conditions, l'attaque du cuivre et la réaction d'échange mercure-cuivre seront simultanées. L'addition d'un excès de cuivre dans la solution nitrique a pour but essentiel d'éviter la transformation du mercure formé en nitrate mercureux.

L'attaque du cuivre par l'acide nitrique est préférentielle tout en permettant à la réaction d'échange de s'effectuer.

A la fin des 48 heures, le mercure précipité est récupéré par ouverture du robinet de vidange. Il est à remarquer qu'une partie du cuivre non attaquée peut rester au fond de l'ampoule à décanter.

Au contraire, si tout le cuivre métallique a disparu de la solution, nous ajouterons une lamelle de cuivre dans le mélange.

Au troisième jour, le reste du mercure néoformé est récupéré ; les différentes fractions du métal ainsi collectées sont réunies dans un tube à essais, lavées à l'eau distillée puis à l'alcool, filtrées sur filtre percé et pesées.

2) *Résultats* :

Les résultats portent sur environ 80 piles MALLORY de type RM 675 H et sur deux autres types de piles oxyde mercurique-zinc :

a) piles de type RM 1 R dont la quantité théorique de mercure introduite est de 18 g ;

b) piles de type RM 12 R dont la quantité théorique de mercure introduite dans la pile est de 5 grammes.

Les méthodes d'ouverture et de traitement du contenu de ces différents types de piles sont les mêmes que celles exposées précédemment, seules varient les quantités d'acide nitrique et de cuivre à employer pour précipiter le mercure contenu.

TABLEAU VI

RESULTATS DE LA RECUPERATION DU MERCURE DES PILES RM 675 H APRES TRAITEMENT PAR LE CUIVRE

N_p	P_{Hg}	P_e	P_{HNO_3}	V_{HNO_3}	P_{Cu}	P'_{Hg}	P''_{Hg}	$\frac{P''}{0,800}$
1	0,350	0,80	1,7	2	1,0	0,499	0,499	62,3
1	0,300	0,80	3,4	4	1,0	0,500	0,500	62,0
1	N.D	0,80	3,4	4	1,9	0,666	0,666	83,0
1	N.D	0,80	3,4	4	1,5	0,600	0,600	75,0
4	1,083	0,80	10	11	2,0	1,882	0,471	59,0
5	1,605	0,80	10	11	2,0	2,078	0,415	52,0
5	2,667	0,80	10	11	2,0	3,164	0,633	80,0
5	2,250	0,80	10	11	4,0	3,049	0,609	75,0
10	3,552	0,80	20	22	5,0	4,118	0,411	52,0
10	3,298	0,80	20	22	4,0	4,978	0,497	62,0
10	3,552	0,80	20	22	4,5	4,587	0,458	57,0
10	3,574	0,80	20	22	4,5	4,216	0,421	52,0
10	3,848	0,80	20	22	3,2	4,438	0,443	55,0
10	3,862	0,80	20	22	4,5	4,760	0,476	60,0

TABLEAU VII

RESULTATS DE LA RECUPERATION DU MERCURE DES PILES RM 1 R APRES TRAITEMENT PAR LE CUIVRE

N_p	P_p	P_{Hg}	P_{Cu}	V_{HNO_3}	P_{HNO_3}	P'_{Hg}	P''_{Hg}	$\frac{P''_{Hg}}{5}$
1	12,3	2,90	5,0	35	30,0	4,00	4,00	80,0
1	12,3	2,70	5,0	30	26,4	3,33	3,33	67,0
1	12,3	N.D	5,0	30	26,4	3,90	3,90	78,0
1	12,3	N.D	5,0	30	26,4	3,50	3,50	70,0
1	12,3	N.D	5,0	30	26,4	3,62	3,62	72,5
3	12,3	5,78	8,5	50	44,0	12,42	4,14	82,7

TABLEAU VIII

RESULTATS DE LA RECUPERAION DU MERCURE DES PILES RM 12 R APRES TRAITEMENT PAR LE CUIVRE

N_p	P_p	P_E	P_{Hg}	P_{Cu}	V_{HNO_3}	P_{HNO_3}	P'_{Hg}	$\frac{P'_{Hg}}{18}$
1	39,27	10,60	11,23	5	65	55	13,36	74,20
1	39,71	10,60	11,23	5	70	61	13,24	73,50
1	40,39	11,47	10,95	5	50	44	12,98	72,10

LEGENDE DES TABLEAUX

N_p = Nombre de piles mises en expérience

P_p = Poids de la pile (en g)

P_E = Poids de l'enveloppe (en g)

P et P'_{Hg} = Poids de mercure (en g) libéré lors de l'ouverture à l'emporte-pièces

P''_{Hg} = Poids de mercure (en g) récupéré pour une pile

P_{Cu} = Poids de cuivre mis en expérience (en g)

V_{HNO_3} = Volume d'acide nitrique mis en expérience (en ml)

P_{HNO_3} = Poids d'acide nitrique (en g) mis en expérience

N.D = Non déterminé

$\frac{P'_{Hg}}{18}$ = % de récupération

$\frac{P''_{Hg}}{0,800}$ = % de récupération

$\frac{P''_{Hg}}{5}$ = % de récupération

3) Discussion :

La quantité de mercure récupérée est comprise entre 60 et 70 % par rapport à la quantité totale théorique de mercure introduite dans la pile. C'est-à-dire très inférieure au rendement que l'on obtient avec du mercure pur traité dans les mêmes conditions. A cela plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- une perte de mercure métallique lors de l'ouverture est probable du fait de la dispersion du mercure dans les structures de la pile ;
- l'oxyde mercurique est introduit en excès dans la pile : or, cet HgO n'est pas transformé par l'acide nitrique en nitrate mercureux, il est seulement en partie solubilisé. Cet oxyde n'étant ni transformé, ni solubilisé, il ne participera pas à la réaction d'échange ;

- dans la pile, il y a de nombreuses impuretés qui interfèrent dans la réaction de déplacement (zinc, adjonction d'argent dans certains cas) ;
- il a été démontré que dans les solutions plutôt concentrées en mercure, il existe une tendance, pour une partie du Hg, à se déposer sous forme d'une très fine poudre flottant en surface de la solution. Il existe donc une perte de mercure due à ce phénomène.

CONCLUSION

Cette technique par voie chimique nécessite de nombreuses manipulations et provoque des pertes importantes en mercure. Le rendement de la réaction de précipitation du mercure par le cuivre est de 50 à 60 %. Le reste de mercure se trouve en quantité non négligeable dans la solution nitrique.

Ce mercure en solution sera donc nécessairement rejeté dans les eaux : or, nous nous étions fixés comme but dans ce travail, de lutter et de prévenir la pollution mercurielle. Cette technique ne résoud donc pas ces problèmes de pollution.

Pour ces raisons, nous avons recherché une méthode palliant à ces inconvénients et permettant un rendement de récupération plus important.

CHAPITRE II

ISOLEMENT DU MERCURE PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE

I - CONSEQUENCES DU TRAITEMENT DES PILES PAR CHAUFFAGE

1°) Principe de la méthode :

Le rendement de la récupération du mercure par les opérations décrites au chapitre précédent, nous a incité à rechercher une méthode beaucoup plus simple reposant sur la distillation du mercure à chaud, méthode permettant d'obtenir directement un mercure utilisable.

Comme nous l'avons vu précédemment (p. 70), l'étanchéité de la pile est assurée par un joint de polyéthylène inséré entre les boîtiers anodiques et cathodiques. Ce joint permet à la pile de s'ouvrir lorsque la pression interne devient trop importante.

Si on élève la température de la pile, le joint de polyéthylène se ramollit et provoque ainsi une diminution de l'étanchéité de cette dernière au niveau du joint. D'autre part, le chauffage provoque une augmentation de la pression interne de la pile (gaz hydrogène et vapeur d'eau).

Cette augmentation de pression accompagnant la diminution des caractéristiques mécaniques du joint de polyéthylène provoque l'ouverture plus ou moins violente de la pile et la séparation de ses deux boîtiers. Cette ouverture automatique va permettre au mercure de passer à l'état de vapeur si la température est suffisante.

Dans les éléments dits "équilibrés", un excès d'HgO est introduit, empêchant, lorsque la pile est totalement déchargée, l'action de la potasse sur le zinc, évitant ainsi le dégagement d'hydrogène. Cette précaution permet un stockage sans danger des piles après usage.

Nous avons, à l'intérieur de l'élément usagé, de l'HgO non transformé. L'étude des propriétés physiques de l'oxyde mercurique nous révèle que le chauffage, au-delà de 600°C permet sa décomposition en mercure métallique et oxygène (69).

$$HgO \xrightarrow{600^{\circ}C} Hg^{\circ} + 1/2\ O_2$$

L'utilisation d'une température de flamme supérieure à 600°C permet donc l'ouverture de la pile par destruction du joint de polyéthylène, la distillation du mercure métallique contenu et la décomposition de l'oxyde mercurique en mercure métallique et oxygène, phénomène qui apporte une solution valable aux inconvénients déjà décrits.

2°) Essais préliminaires :

Quelques essais ont été entrepris sur des piles de type RM 675 H avant d'envisager la construction d'un appareil permettant de récupérer le mercure par distillation.

L'élément de chauffage employé est une cartouche de gaz butane, type "camping gaz", dont la température de flamme est supérieure à 700°C, soit au delà de la température de décomposition de l'oxyde mercurique.

Les expériences préliminaires suivantes nous ont permis de faire certaines constatations :

a) Si les piles sont directement chauffées sur une flamme au butane, insérées dans un grillage de fer, il se produit une explosion. Cette dernière est due à la distillation de la solution aqueuse de potasse qui agit sur le grillage de fer rougi et produit un dégagement d'hydrogène actif.

b) Si les piles sont suspendues par un fil de cuivre ou par un fil d'acier, très rapidement la pile noircit, le joint de polyéthylène fond et le mercure seul est volatilisé. Dans ce cas, aucune explosion ne se produit. Nous avons vérifié la disparition complète du mercure dans l'élément. Pour cela, nous avons traité les résidus contenus dans les piles par de l'acide nitrique 7 N. Sur cette solution obtenue, le test de MERGET s'est avéré négatif, de même que la méthode colorimétrique à la diphényl carbazone. Le mercure a donc totalement disparu de l'élément au cours du chauffage.

Cette expérience montre que le mercure métallique s'est bien volatilisé ; la faible quantité d'oxyde mercurique restante s'est également transformée en mercure métallique lors du chauffage.

Réalisation pratique

Devant les résultats encourageants des premiers essais, nous avons entrepris d'appliquer cette réaction physicochimique

à une récupération quantitative du mercure contenu dans l'élément. Le mercure, libéré hors de la pile lors du chauffage, pourrait se condenser sur une paroi froide et serait de ce fait facilement récupérable.

Nous avons donc envisagé la construction d'un appareil visant à récupérer le mercure contenu dans la pile, sans son ouverture préalable. Plusieurs conditions nous ont orientés vers les précautions techniques suivantes :

- d'une part, le joint de polyéthylène ou de néoprène en fondant vers 150° - 200° fait perdre l'étanchéité à la pile. Les constituants les plus volatils contenus dans l'élément pourront alors distiller. L'eau de la solution aqueuse de potasse distillera d'abord (la potasse n'attaquant pas le mercure), puis ensuite le mercure ;
- d'autre part, nous avons vu précédemment qu'il pouvait y avoir production d'hydrogène actif, soit dans la pile elle-même (piles non équilibrées) soit par action de la potasse sur le fer. Pour empêcher au maximum le contact oxygène-hydrogène, nous avons pensé qu'un courant d'azote empêcherait l'explosion. De plus ce courant permettrait un entraînement des vapeurs de mercure distillé vers un vase récepteur empêchant le contact avec l'oxygène atmosphérique.

II - METHODOLOGIE

Le problème de l'ouverture de la pile par la chaleur étant résolu, il restait à étudier un dispositif à mettre en oeuvre afin de récupérer le mercure gazeux libéré hors de la pile sous l'action de la chaleur.

Nous avons imaginé tout d'abord d'utiliser un système constitué d'un ballon dont le col serait pourvu d'un rodage de verre. L'assemblage final lui donnait la forme d'une cornue. Cette disposition ne nous semblait pas satisfaisante pour plusieurs raisons :

- d'abord la disproportion entre le volume du ballon et celui de la pile ne permettrait pas un chauffage correct de l'ensemble, en raison de l'inertie thermique due au volume d'air entourant la pile ;
- par ailleurs, le mercure distillé se déposerait sur les parois de verre du ballon, rendant impossible la coalescence des gouttelettes en une goutte unique et de ce fait, leur récupération ;
- enfin, la présence d'un important volume d'air risquerait d'entrainer des explosions à la suite de la présence d'hydrogène dans la pile. Cette explosion serait aggravée par le fait que le ballon constitue un volume clos.

Nous avons donc renoncé à ce système pour adopter le dispositif suivant :

1°) Description de l'appareil :

Le ballon de verre a été remplacé par un tube de quartz de faible diamètre, diamètre à peine supérieur à celui de la pile. Cette disposition permettrait un chauffage plus rapide et bien meilleur car uniforme sur l'ensemble du tube de quartz.

Afin de déplacer les vapeurs de mercure vers la zone de condensation, cette dernière constituée par un tube à essais plongeant dans de l'eau, nous avons adapté à la partie opposée une baudruche gonflée à l'azote.

La légère surpression provoquée par le courant d'azote permet un écoulement à travers le tube de quartz entraînant ainsi les vapeurs de mercure vers un tube effilé et jusque dans le tube à essais.

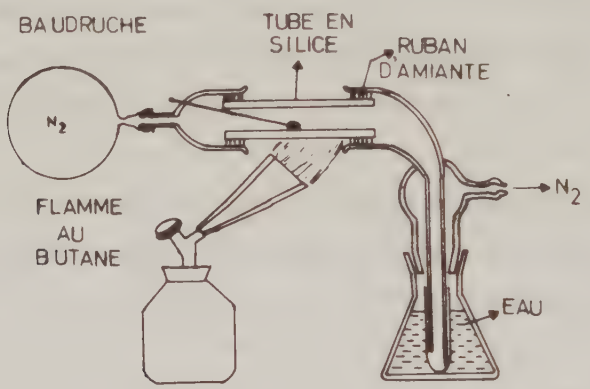


Figure n° 13 : Schéma de l'appareil

La température nécessaire est assurée par une lampe à souder fonctionnant au gaz butane et permettant d'obtenir une température s'élevant entre 600 et 700°C.
L'ensemble du dispositif est maintenu en place grâce à une pince adaptée sur un porte-burette.

Le mode opératoire est le suivant :

La pile est placée dans le tube de quartz à l'extrémité duquel on adapte la baudruche gonflée à l'azote assurant un débit faible et régulier.
Le système réfrigérant étant en place, le chalumeau chauffe la totalité du tube de quartz. Le mercure distillé est entraîné et se dépose sur les parois du tube de verre et du tube à essais.

L'opération est très rapide, elle ne dure que deux à trois minutes. Après l'arrêt du système de chauffage, le tube réfrigérant et le tube à essais sont démontés afin de permettre la récupération du mercure distillé. Ces gouttelettes de mercure sont rassemblées par lavage à l'eau et après séchage sont pesées.

Nous rapportons sur le tableau IX, les résultats obtenus à partir de 12 piles RM 675 H.

TABLEAU IX

RECUPERATION DU MERCURE APRES DISTILLATION SUR DES PILES RM 675 H

N_p	P_{Hg}	P'_{Hg}	PT_{Hg}	$\frac{P'_{Hg}}{0,800}$
1	0,493	0,493	0,800	61,6
1	0,492	0,492	0,800	61,5
1	0,541	0,541	0,800	67,6
1	0,560	0,560	0,800	70,0
2	1,255	0,627	0,800	78,4
2	1,348	0,674	0,800	84,2
2	1,282	0,641	0,800	80,0
2	1,335	0,667	0,800	83,5

2°) Discussion :

Les inconvénients de cette méthode résident très essentiellement dans la fragilité du matériau constituant l'appareil.

En effet, la résistance mécanique du quartz étant faible, le tube ne résiste pas au choc thermique lorsque l'élévation de la température est trop brutale.

Par ailleurs, malgré nos précautions, certaines piles peuvent exploser lorsque la température s'élève trop brutalement. Cela est dû au fait que nous avons utilisé, pour nos essais, de très anciennes piles usagées et stockées, piles d'un modèle périmé, dites piles "non équilibrées" qui contiennent un excès de zinc par rapport à la quantité d'oxyde de mercure.

Lors du chauffage, il se produit un mélange des composants : il en résulte que la potasse libérée réagit sur l'excès de zinc et provoque la libération d'hydrogène tandis que la décomposition de l'HgO en Hg + 1/2 O_2, libère l'oxygène nécessaire à la combustion de l'hydrogène qui peut être explosive dans certains cas.

Le rendement de 80 % obtenu semble à priori étonnant puisqu'il ne reste plus de mercure dans la pile. Cependant, si le mercure passe facilement à l'état de vapeurs, celles-ci sont très lourdes et seront difficilement déplacées vers les zones de condensation.

L'utilisation d'un gaz inerte tel que l'azote, permet d'une part de propulser les vapeurs de mercure et d'autre part d'éviter l'oxydation du mercure. Mais dans ce cas, le mercure gazeux n'a pas le temps de se condenser car il se trouve à une concentration inférieure à sa tension de vapeur saturante. Notre dispositif ne comportant aucun piège pour le mercure, ce dernier s'échappe dans l'atmosphère au lieu de se condenser.

Ce phénomène a pu être vérifié en plaçant à la sortie du réfrigérant, dans le courant d'azote, des bandelettes de papier filtre imprégnées de nitrate d'argent ammoniacal ou de

papier de MERGET. Ce réactif, en l'occurence, décèle la présence de mercure gazeux : le test s'est révélé très positif.

Un facteur aggravant les pertes est dû à la condensation du mercure dans le tube de quartz lui-même lorsque le débit d'azote est trop faible.

Si le principe utilisant l'entraînement par un courant d'azote reste valable, des conditions expérimentales précises n'ont pu être élaborées en raison de la fragilité des matériaux, limitant ainsi le nombre d'expériences possibles.

Les avantages de la méthode par voie sèche sur la méthode par voie humide, sont les suivants :

a) Malgré les pertes dont nous avons discuté l'origine et qui atteignent 10 à 20 %. La quantité récupérée (80 %) est nettement supérieure à celle obtenue par la méthode par voie humide.

b) La méthode évite l'ouverture mécanique et préalable des piles. Cette ouverture est, comme nous l'avons vu précédemment, rendue souvent difficile par la petitesse des containers et l'obligation de prévoir un montage adapté au diamètre des piles. A ceci s'ajoute la perte des gouttelettes de mercure lors de l'ouverture.

c) La méthode utilisant le chauffage s'adapte à n'importe quel type de piles et quelque soit leur stade de décharge. En effet, on n'a pas besoin de provoquer la décharge complète de l'élément, c'est-à-dire de transformer tout le HgO en Hg^0. L'action de la chaleur sur le HgO provoque la transformation intégrale de ce dernier en mercure volatil.

d) La rapidité de l'opération qui ne demande que quelques minutes. Remarquons surtout que le mercure ainsi dis-

tillé possède un état de pureté tel qu'il peut être utilisé immédiatement.

e) La totalité du mercure est enlevéedes piles par ce procédé. Ainsi, le résidu des piles obtenu après chauffage peut être rejeté sans risque de pollution mercurielle.

Enfin le procédé n'est pas coûteux et peut s'adapter à toutes les piles au mercure quelque soient leur dimension et leur type.

CONCLUSION

Cette technique par voie sèche, utilisant les propriétés physicochimiques du métal et reposant sur la construction de la pile, permet, lors de l'élévation de la température, au mercure de distiller.

Cette méthode par chauffage diminue l'étanchéité de la pile par ramollissement du joint de polyéthylène et son ouverture par suite de l'augmentation de pression, due à la libération de gaz provoquée par l'action de la chaleur.
Dans ce cas, le rendement de la réaction est voisin de 80 %.
Les pertes de mercure situées entre 10 et 20 % sont dues à l'entraînement par le courant d'azote et aux condensations des gouttelettes sur les parois de verre.

o o

o

CHAPITRE III

PROSPECTIVE

I - THEORIE DU PROBLEME

Nous avons étudié les conditions auxquelles doivent répondre tout système destiné à éviter la dispersion du mercure dans la nature. Ces conditions sont les suivantes :

1) Les conditions de vente : Les acheteurs de ces types de piles, par exemple les utilisateurs de prothèse auditive (200.000 à 300.000 en France) emploient des piles de type RM 675 H d'une durée de vie de 100 heures environ. Chaque pile contient 800 mg de mercure. Tous les quatre jours, en moyenne chaque utilisateur jette aux ordures une pile dont il ne sait que faire, une fois que celle-ci est totalement déchargée. Une seule chose à éviter, cependant est de les jeter au feu, non en raison des problèmes de pollution, mais uniquement parce qu'elles risquent d'exploser comme nous l'avons vu précédemment.

De ce fait les utilisateurs jettent en moyenne 25 millions de piles par an, soit l'équivalent de 20 tonnes de mercure. Une fois jetées ces piles ne s'ouvrent pas toutes en même temps, leur ouverture est conditionnée par l'environnement.

D'une manière générale, le joint de polyéthylène est rompu, au bout d'un temps plus ou moins long, sous l'effet de la surpression qui survient dans l'élément, surpression due au dégagement d'hydrogène qui apparait au bout de 1 à 2 ans. Cependant les dangers immédiats proviennent de la corrosion des boitiers d'acier sous l'effet de l'oxydation ou lors de l'ouverture fortuite due à une pression excessive. Tous ces processus aboutissent à la libération du mercure contenu dans la pile. Nous avons montré que le mercure est transformé par un processus lent en méthyl mercure toxique. Si l'on admet que 80 mg de méthyl mercure sont susceptibles de contaminer 1 personne, on imagine de suite que les 20 tonnes de mercure puissent intoxiquer une population de 250 millions de personnes par an !!!

Il serait donc impérativement nécessaire d'éviter que les utilisateurs ne dispersent de façon aussi abérrante, une telle quantité de mercure.
Pour cela, il suffirait d'établir et d'instaurer un système de récupération des piles usagées, ce système permettrait de rassembler et de réunir le plus grand nombre de piles possible.

- une caution fixe à l'achat de toute pile neuve, caution variant bien sûr en fonction du type de pile et de la quantité de mercure contenue dans cette dernière ;
- un échange de la pile neuve contre la pile usagée, la caution étant rachetée par cet échange ;
- le remboursement de la caution lors de l'apport d'une pile usagée seule.

Ce système est utilisé depuis longtemps pour de nombreux produits de consommation courante (bouteilles de verre,

recharges de briquets, bouteilles de gaz, etc...) ; il a déjà fait largement ses preuves et montré son efficacité.
Ce moyen est certainement le seul efficace pour récupérer le plus grand nombre possible de piles.
Ce système de caution pourrait être élargi aux autres types de piles à usages courant ou domestique. En effet, la plupart du temps, ces piles oxyde mercurique-zinc équipent des appareils très particuliers.

Les utilisateurs ne connaissent ni la marque, ni le type exact de la pile et doivent se rendre chez leur détaillant ; ceci permettrait l'échange immédiat entre la pile neuve et la pile usagée, sans que le client n'ait de caution à payer. Cette opération résoudrait, en grande partie, les problèmes de pollution. Cependant, cela conduirait à stocker chez les détaillants un lot de piles usagées dont nous savons que les éléments non équilibrés sont capables de libérer de l'hydrogène ; la surpression ainsi réalisée pouvant provoquer la rupture du joint de polyéthylène. Le stockage des piles, en trop grand nombre, serait un risque pour le vendeur, il s'agit donc d'instituer un système de ramassage puis de traitement des éléments usagés sans risque de contaminations.

2) *Réalisation* : Dans le chapitre II, nous avons développé une méthode de récupération du mercure par voie sèche.

Ce dispositif peut-il être réalisé à une échelle semi-industrielle ? A notre avis la réponse est positive pour les raisons suivantes :

a) *Du point de vue économique*, l'obtention en une seule opération d'un mercure d'une excellente pureté est rentable.

Le cours actuel du mercure, en 1976, est d'environ 150 francs le kilogramme. Or, la matière première provient d'éléments mis au rebut, donc pratiquement gratuite. Il faut néanmoins tenir compte des frais de transport et de main d'oeuvre de l'amortissement de l'appareil, de la source d'énergie nécessaire pour assurer le chauffage de ce dernier.

b) *Du point de vue industriel*, il est bien évident que le modèle d'appareil en quartz, réalisé au laboratoire ne peut être appliqué industriellement, le principe reste néanmoins valable. Aussi, nous nous sommes penchés sur ce problème ; si, pour des raisons purement de crédits, nous n'avons pu en réaliser le prototype, le procédé à utiliser serait le suivant :

Il diffère du procédé déjà décrit par le fait qu'il serait beaucoup plus solide, les matériaux utilisés étant de l'acier ou de la fonte donc sans risque de casses intempestives. Par un dispositif approprié, les piles seraient projetées toutes les deux minutes dans la zone de chauffage, cette dernière étant maintenue à une température constante de 600 à 700°C.
Les vapeurs de mercure distillées seraient entrainées par un courant d'azote fourni par une bouteille d'azote comprimé fixée à demeure sur l'appareil.
La condensation du mercure serait réalisée de la manière classique. Le seul problème restant à résoudre serait la vidange des résidus de chauffage et des containers après traitement, opération qui devra être réalisée à intervalles réguliers.
L'appareil idéal serait construit de la façon suivante :

- il serait composé d'une cornue en fonte, démontable, d'un volume de quelques litres.

- la partie inférieure hémisphérique permettrait, l'opération terminée, de vider les résidus par simple démontage. Cette opération pourrait être réalisée une fois par jour. En adoptant un diamètre de 20 cm, nous estimons que l'expérience pourrait s'effectuer sur 500 piles, soit près d'un demi-kilo de mercure récupéré à chaque opération.

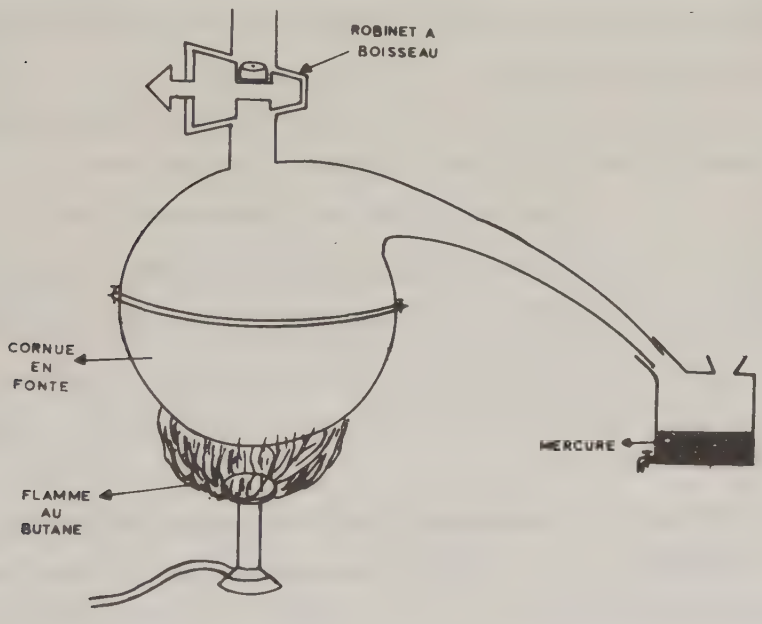


Figure n° 14 : Schéma de l'appareil avec le robinet à boisseau en position I

Le dispositif d'introduction des piles pourrait être réalisé de la manière suivante :
la partie supérieure de la cornue serait munie d'un robinet à boisseau, possèdant des logettes dont les dimensions seraient adaptées au diamètre des piles à traiter. Ces dernières, situées dans un compartiment de réserve, inséré dans la partie supérieure, ne prendraient leur place que lorsque le robinet sera dans la position I.

La pile trouvant sa place dans la logette, la demi rotation du robinet permet à la pile de tomber dans la cornue par simple gravité. Le chauffage de l'appareil serait assuré par une flamme ou une résistance électrique permettant d'obtenir les 600 à 700°C requis.

Le choc thermique réalisera, de façon continue, la destruction du joint de polyéthylène et permettra la volatilisation du mercure contenu.

La solidité de la cornue devrait être telle qu'elle puisse résister aux éventuelles explosions pouvant survenir au cours de l'opération. Un tel dispositif devrait permettre, à notre avis, de réaliser ces opérations avec le minimum de main d'oeuvre, avec le maximum de célérité et dans des conditions économiques valables.

II - CONDITIONS LEGALES

Une telle disposition inciterait les industriels à recycler la plus grande partie du mercure contenu dans ces types de piles.

Dans le contexte économique, le maximum de rentabilité du procédé, le coût de fabrication et de main d'oeuvre peu élevés, sont largement assurés. D'autre part, rien ne doit être négligé afin d'éviter la dispersion du mercure dans la nature, surtout lorsque cette pollution est occasionnée par un métal toxique à faible dose et coûteux au prix d'achat de la matière première.

Depuis 1970, nous constatons une prise de conscience des pays industrialisés en ce qui concerne les problèmes de pollution causée par les métaux lourds et en particulier, par le mercure.

Les besoins accrus en mercure par notre société de consommation et par l'industrialisation du tiers monde, tendent à augmenter la production mondiale, voire à exploiter des gisements à teneur de plus en plus faible en mercure. Les prévisions effectuées par le Bureau of Mines (U.S.A.) montrent qu'en 1980, la consommation mondiale en mercure s'élèvera à 17000 T (contre 10000 T en 1974). D'ici 5 ans, 70 % de la quantité actuelle de mercure utilisée seront lancés sur le marché de la consommation industrielle et domestique.

Trois raisons essentielles ont freiné, jusqu'à maintenant, l'expansion du recyclage (9) :

- les normes et les spécifications d'achat des gouvernements précisent "matières vierges" ;
- par suite d'une certaine mentalité du public, "nous sommes riches ; il est donc inutile et dégradant d'utiliser des déchets" ;
- par suite des problèmes concernant le recyclage lui-même : en effet, il faut créer des usines ou des unités de traitement des déchets dont la rentabilité n'est pas toujours assurée dans le contexte économique.

La prise de conscience des méfaits de la pollution, de la rareté des matières premières, permettent de prévoir la fin de cette attitude. Des pays comme les Etats-Unis, le Canada, la Suède, ont instauré une politique de récupération et de traitement des effluents industriels lorsque les usines déversent des métaux et produits toxiques dans l'environnement.

Il est certain que l'on ne pourra continuer longtemps à considérer le milieu marin, à la fois comme une "poubelle" et un "garde manger" en dépit d'une vieille idée qui veut que "la mer si vaste, si profonde, si généreuse nettoie tout et purifie tout".

Nous avons vu que pour le mercure cette idée est absolument fausse : les bactéries benthiques des sédiments transforment le mercure en un dérivé peu biodégradable, le méthyl mercure, qui s'accumule dans les organismes vivants, ceci à partir de l'eau, et se concentrent au niveau de chaque maillon de la chaîne alimentaire. Le garde manger est donc contaminé.

L'homme est menacé dans son propre système. Le méthyl mercure non seulement est capable de provoquer des effets toxiques immédiats, mais est capable également de provoquer des troubles mutagènes semblables à ceux provoqués par la radioactivité.

En France, le Ministère de la Qualité de la Vie prit, en mai 1974, une série de mesures importantes en matière de rejet du mercure industriel. Toutes les usines françaises doivent être soumises à des normes très sévères et devraient s'y conformer, sous peines de graves contraventions (2). La limitation des emplois, donc de la dispersion du mercure et de ses dérivés, mise en place en Suède et aux U.S.A. depuis 5 ans a déjà donné des résultats encourageants.

Or, c'est maintenant au niveau du particulier qu'il est urgent d'agir. Nous formons des voeux afin que le Ministère de la Qualité de la Vie mette en oeuvre un système visant à récupérer et à recycler le mercure, non seulement au niveau industriel, mais également au niveau domestique.

Il faut instituer un système d'éducation et d'instruction du consommateur sur les problèmes de pollution car si tous les efforts de l'homme tendent vers un aménagement des meilleures conditions de vie possible de notre planète, cet aménagement doit passer par une régression de la pollution à tous les niveaux.

Chaque effort réalisé sera une pierre d'achoppement à la conservation des espèces animales, végétales... et de l'homme. Mais les hommes seront-ils assez sages pour réaliser cet effort !!!

CONCLUSIONS GENERALES

-:-

Le mercure, longtemps considéré comme un métal magique, fut toujours à la base des premières découvertes chimiques, physiques, thérapeutiques, toxicologiques et pollutionelles.

Au cours de ce travail, nous avons envisagé les problèmes causés par une pollution mercurielle tout à fait inattendue, mais non pas moins réelle, causée par le rejet des piles au mercure dans l'environnement.

Dans une première partie, nous avons étudié le cycle naturel du mercure dans la biosphère et les théories permettant d'expliquer la transformation du mercure en méthyl mercure soluble dans l'eau. Ce composé est capable de s'incorporer et de se concentrer dans les organismes marins, au niveau de chaque maillon de la chaîne alimentaire.

Des facteurs de concentration de plus en plus importants sont atteints au fur et à mesure que l'on avance dans les échelons intermédiaires pour atteindre un taux maximum chez les poissons carnivores et les consommateurs de ces poissons.

Nous décrivons les accidents toxicologiques entrainés par ces composés, accidents connus sous le nom de "Maladie de Minamata".

Nous envisageons également le résultat de quelques données expérimentales permettant d'expliquer les aspects toxicologiques de l'intoxication par ce dérivé.

Enfin, nous décrivons dans un troisième chapître, la structure des piles oxyde mercurique-zinc, leurs caractéristiques et leurs emplois.

Dans la deuxième partie, nous avons regroupé nos travaux personnels, permettant de recycler et de réutiliser le mercure contenu dans les piles au mercure usagées.

Dans un premier chapitre, après avoir envisagé les différentes techniques mises en oeuvre afin d'ouvrir les éléments et adapter une technique permettant sa coupe à l'aide d'un emporte-pièces, nous décrivons une méthode par voie chimique. Cette dernière permet de transformer le mercure métallique en un de ses sels solubles. Le mercure métallique, déplacé de ses combinaisons par un métal plus électronégatif que lui, précipite.

Les résultats obtenus montrent, que si le rendement de la réaction est excellent sur du mercure pur, il est inférieur à 60 % pour le mercure contenu dans les piles. Ceci est vraisemblablement dû aux nombreuses impuretés qui interfèrent dans la réaction de déplacement.

Dans un deuxième chapître, nous avons voulu pallier au faible rendement de la réaction précédente en adoptant une technique physico-chimique reposant d'une part, sur les caractéristiques de constructions de la pile et d'autre part, sur les propriétés physiques du mercure métal, lorsque les piles sont soumises à un chauffage.

Dans ce but, nous avons utilisé un appareil permettant de distiller le mercure contenu dans la pile, sans l'ouverture préalable de l'élément. Nous avons précisé les conditions expérimentales et les précautions à envisager. Le taux de récupération du mercure sous l'action du chauffage est supérieur à 80 %.

Enfin, dans un dernier chapître, nous envisageons une brève prospective. Dans le but de rassembler le plus grand nombre de piles, nous décrivons un système de récupération obligeant l'acheteur à rapporter la pile usagée, afin d'éviter la dispersion du mercure dans l'environnement ; les piles usagées étant ainsi rassemblées, il devient alors possible de le recycler.

Nous proposons d'appliquer industriellement le recyclage du mercure contenu dans les piles et nous décrivons le prototype d'un appareil de distillation facilement réalisable et peu coûteux.

° ° °

REFERENCES

1 - ALLRED A.L., ROCHOW E.G. - A scale of electronegativity on electrostatic force. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 5, 264 - 269.

2 - AMBROISE-RENDU M. - En Méditerranée. La contamination des poissons atteint un seuil dangereux. Le Monde, 12 mars 1975, 33.

3 - ANSELME B. - Un métal qui tue. Sc. Avenir, 1975, 337, 235-239.

4 - ASSOCIATION NATIONALE POUR LA PROTECTION DES EAUX - La pollution des eaux par le mercure. Musée océanographique. Journée d'études du 21 novembre 1974. Compte rendu 34 p.

5 - AUBERT M., AUBERT J. - Pollutions marines et aménagements des rivages. Rev. Intern. Océanogr. Med., supp. 1973, 61-84.

6 - AUDRIETH L.F. - Inorganic synthesis. Mc Graw Hill Book Company, New York, 1939, 5-6.

7 - BAKIR F., DAMLUJI S.F., AMIN-ZAKI L. et coll. - Methyl mercury poisoning in Iraq. Science, N.Y., 1973, 181, 230-240.

8 - BERG W., JOHNELS A., SJØSTRAND B., WESTERMARK T. - Mercury contents in feathers of swedish birds from the past 100 years. Oikos, 1966, 17, 71-83.

9 - BERMAN G., GONY J.N. - Les rejets solides. Recyclages et réutilisation. Annls Mines Carbur., Paris, Mars 1973.

10 - BERTILSSON L., NEVJAHR H.Y. - Methylation of mercury compounds by methylcobalamin. Biochemistry, N. Y., 1971, 10, 2805-2808.

11 - BOOE J.M. - The alkaline mercury oxide cell. J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 197 c.

12 - BORG K. et coll. - Alkylmercury poisoning in terrestrial swedish wildlife. Viltrery, 1969, 6, 301-379.

13 - BRYANT M.P., WOLIN E.A., WOLIN M.J., WOLFE R.S. - Methanobacillus omelianskii a symbiotic association of two species of Bacterias. Arch. Mikrobiol., 1967, 59, 20-30.

14 - CARSON W.N. Jr. - Reserve primary cell, U.S., 3, 269, 868. (Cl 136-114) Aug. 30, 1966, App.

15 - CASTAGNOU R., LARCEBEAU S. - Toxiques métalliques. Cours de toxicologie. Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, 1970, 115 p. Amicale Corporative des étudiants en pharmacie, Bx.

16 - CEMBER H. - The influence of the size of the dose on the distribution and elimination of inorganic mercury $Hg(NO_3)_2$, in the rat. Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1962, 23, 304-313.

17 - CHANG L.W. - A proposed pathogenic mechanism of the neurotoxicity of mercury recent fundings and a review. I Congreso internacional del mercurio, Univ. Barcelona, Barcelona, 1974, Tome II, 251-270.

18 - COATES G.E., GREEN M.L.J., WADE K. - Organic metallic coumpounds. The Main group. elements, 1967, Ed. METHUEN and Co L.T.D. London, 573 p.

19 - CUMONT G., MONTEIL A. - Etude de l'accumulation du mercure dans un écosystème aquatique. Tribune du CEBEDEAU, Liège, 1973, 26, 352.

20 - CUMONT G., GILLES G., BERNARD F. et coll. - Bilan de la contamination des poissons de mer par le mercure à l'occasion d'un contrôle portant sur trois années. I Congreso internacional del mercurio, Univ. Barcelona, Barcelona, 1974, Tome II, 141-150.

21 - CURLEY A., SEDLAK V.A., GIRLING E.F. et coll. - Organic mercury identified as the cause of poisoning in human and hogs. Science, N. Y., 1971, 172, 65-67.

22 - DELARCHE A. - Ecotoxicité et cytotoxicité du mercure. Attestation d'Etudes Approfondies de Biol. Animale, Bordeaux, 1975.

23 - DONNIER B. - Etude des pollutions chimiques au moyen de chaînes trophodynamiques marines. Application à des effluents de papeteries. Thèse Doct. Univ. Sciences Nat., Nice, 1972.

24 - DUVAL C. - Le mercure. "Que sais-je ?" Presses Universitaires de France, Paris, 1968, n° 1317.

25 - EMERSON D.G. - The Industrial uses of mercury. I Congreso internacional del mercurio, Univ. Barcelona, Barcelona, 1974, Tome I, 29-37.

26 - EVANS B.S., CLARKE S.G. - An accurate method for the determination of Hg in solution. Analyst, (Lond.), 1926, 51, 224-229.

27 - FESTY M.B. - La toxicologie du mercure et de ses dérivés. Monit. Pharm. Lab., 1972, 1040, 2101-2106.

28 - FOURCROY A.F., THENARD L.J. - Recherche sur les oxydes et sur les sels de mercure. J. Ec. Polytech. 1806, 6, 13e cah, 312.

29 - FRANCE - Environnement (comité), Paris - Monographie scientifique sur les polluants chimiques : la pollution par le mercure et ses dérivés. Paris, Documentation française (Cop.), 1974. Colln. Environnement, 27.

30 - FRANCOIS M. - Dosage du mercure par le zinc en limaille. Annls Chem., 1918, 10, 84-100.

31 - FRANCOIS M. - Sur un nouveau procédé de dosage du mercure par le zinc en limaille. J. Pharm. Chim., 1918, 18, 129-133.

32 - FRANCOIS M. - Application de la méthode de dosage du mercure par le zinc en limaille aux composés organiques du mercure. J. Pharm. Chim., 1920, 21, 85-91.

33 - FRIEDMAN M., MAC CAULEY C.E. - The Ruben cell, a new alkaline primary dry cell battery. Trans. Electrochem. Soc., 1947, 92, 195-215.

34 - GETTLER A.O. - Simple tests for mercury in body fluids tissus. Am. J. Clin. Path. (techn. sup.), 1937, 13, n° 7.

35 - GETTLER A.O. - Simple and rapid analytical method for Hg, Bi, Sb and As in biological material. J. Lab. Clin. Med., 1950, 35, 146-147.

36 - GIGON F. - Le 400e chat ou les pollués de Minamata. Coll. "Réponses/Ecologie". Laffond Ed., 1975.

37 - GOLDWATER L.J., JACOBS M.B., LADD A.D. - Absorption and excretion of mercury in man : relationship of mercury in blood and urine. Archs. Envir. Hlth, 1962, 5, 537.

38 - GOLDWATER L.J. - Mercury in the environment. Scient. Am., 1971, 224, 15-27.

39 - GONI J., GUILLEMIN C. - Recyclage des rejets solides (recherches réalisées par l'U.S. Bureau of Mines). Industrie Minérale, 1972, 54, n° 6, 295-298.

40 - GORDON H.B. - The estimation of mercury. Analyst, (Lond.), 1920, 45, n° 527, 41-46.

41 - HALLOWS R.W. - Dry battery developments. The R.M. Mercury cell. Wireless Wld, May 1948, 166-168.

42 - HAMER W.J. - New dry cells. Product. Engng, March 1950, 87-91.

43 - HAMMOND A.L. - Mercury in the environment natural and human factors. Science, (N.Y.), 1971, 71, 188-189.

44 - HAMPEL C.A. - Encyclopedia of Electrochemistry. Reinhold Publ. Co, London, Chapman and Holl. Ed. 1964, 74-78 et 83-84.

45 - HARRIS R.C., WHITE D.B., Mc FARLANE R.B. - Hg compounds reduce photosynthesis by plankton. Science, (N.Y.), 1970, 170, n° 3959, 736.

46 - JACOB H.S., JANDL J.H. - Effects of sulfhydryl inhibitor on red blood cells. J. Clin. Invest., 1962, 41, n° 4, 779-791.

47 - JEAN M. - Dosage du mercure dans les liquides biologiques. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1929, 67, 243.

48 - JENSEN S., JERNOLÖV A. - Biological methylation of mercury in aquatic organisms. Nature, (Lond.), 1969, 223, 753-754.

49 - JERNOLÖV A. - Mercury accumulation in food chain. Oikos, 1971, 22, 403-406.

50 - JOHNELS A.G., WESTERMARK T. - Kvicksilber i fisk, Vår Foda, 1967, 7, 68-103.

51 - KALOYANOVA-SIMEONOVA F., FOURNIER E. - Les pesticides et l'homme. Collection de médecine légale et de toxicologie médicale. Masson Ed., Paris, 1971.

52 - KECKES S., MIETTINEN J.K., F.A.O. Technical Conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing. Rome, 9-18 december 1970.

53 - LACAU R. - Recherche pratique sur l'accumulateur au sulfate de zinc. Eclair. Elect., 1906, 46, 369-377.

54 - LANDNER L. - Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo with Neurospora Crassa. Nature, (Lond.) 1971, 230, 452-453.

55 - LAUMOND F., NEUBURGER M., DONNIER B., FOURCY A., BITTEL R., AUBERT M. - Experimental investigation at laboratory on the tranfer of mercury in marine trophic chains. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 1973, XXXI-XXXII, 43-57.

56 - LINGANE J., KLINE R. - Determination of mercury via reduction with hydrazine by. Analytica Chem. Acta, 1956, 15, 410-412.

57 - LOFROTH J. - Methyl mercury : a review of health hazards and side effects association of mercury compounds into natural systems. Bulletin n° 4, Ecological Research committee, Swedish Natural Science Research Concil, Stockholm, March 20, 1969.

58 - MAJOR L., PETRONIO F. - Marine pollution by metals and their accumulation by biological indicators (accumulation factor). Rev. Intern. Oceanogr. Med., 1973, XXXI-XXXII, 55, 90.

59 - MAKAROVA L.G., NESMEYANOV A.N. - Methods of elemento-organic chemistry. "The organic compounds of mercury". Vol. 4, NESMEYANOV-KOCHERSHKOV Ed., Lond., 1967.

60 - MELLOR J.W. - A comprehensive treatese of Inorganic and theoritical chemistry. Vol. 4, Longmans, Green and Co Ed., New-York, London, 1960.

61 - MERGET . - Mercure. Action physiologique, toxique et thérapeutique. 1 vol., 402 p., Ferret Ed., Bordeaux, 1894.

62 - MILLAZZO G. - Electrochimie. Traduit par F. Clement. Dunod Ed., Paris, 1964, vol. 1, 214-216.

63 - MOUNIER H. - Les piles au mercure, propriétés et applications industrielles. Ingrs Techns, 1969, 231, 65-68.

64 - MURATA T., UMEZAWA K., YOSHIDA S., KATO H. - Extraction of arsenic by copper. Chem. Pharm. Bull., 1961, 9, n° 1.

65 - NEAL P.A. - Mercury poisoning from the public health viewpoint. Am. J. Publ. Hlth., 1938, 28, n° 8, 907-915.

66 - NOSE K. - Studies on the toxicity of low alkyl mercury compounds. Jap. J. Hyg., 1969, 24, n° 3, 359-367.

67 - OGG F. - Über das chemiche gleichgewicht zwischen amalgamen und lösungen. Z. Physik. Chem., 1898, 27, 285-311.

68 - OSTLUND K. - Studies on the metabolism of methyl mercury and dimethyl mercury in mice. Acta pharmac. tox., 1969, 27, supp. 1.

69 - PASCAL P. - Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome V, Mercure. 581 p, Paris, Masson & Cie Ed., 1962.

70 - PICHEN M. - Pollution du milieu marin. Cah. Ingrs Agron., 1970, 270, 73-78.

71 - POTTER E.C. - The Ruben cell. Electrochemistry, 1 vol., Mac Millan Co Ed., New-York, 1961, 375-377.

72 - PRZYBYLA F., KELLY F.J. - Structure of mercuric oxide cathode in primary alkaline cells. In J. Electrochem. Soc., 1967, 114, n° 3, 71 c.

73 - PUSCHIN N.A. - Über die Ligierungen des Quecksilbers. Zeit. Anorg. Chem., 1903, 36, 241.

74 - RAMADE F. - Eléments d'écologie appliquée. Ediscience, Paris, 1974, 354-362.

75 - RAMADE F. - La pollution de la biosphère par le mercure et ses conséquences écologiques. Science Progrès Découvertes, 1972, 3447, 39-47.

76 - RAMEL M. - Genetic effects of organic mercury compounds. Oikos, 1967, supp. 9, 35.

77 - RAMEL C., MAGNUSSON J. - Chromosome segregation of Drosophila melanogaster. Hereditas, 1969, 61, 231.

78 - RANQUE G. - La Pierre Philosophale, 1 vol., 358 p., Collect. "Les énigmes de l'Univers". R. Laffond Ed., Paris, 1972.

79 - RAUSCHE R. - Determination of mercury via reduction with ethanolamine by. Ind. Engng. Chem., 1938, 10, 331.

80 - REINSCH H. - Veber das Varhalten des metallischen Kupfers zu einigen Metallosungen. J. Prakt. Chem., 1841, 24, 249.

81 - RICHARDS T.W., SINGER S.K. - Note on a method of determining small quantities of mercury. J. Am. Chem. Soc., 1904, 26, 300-302.

82 - RIETSCHI P. - Lead battery. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 297.

83 - RUBEN S. - HgO-Zn cell. Primary Battery (in theorie and pratice). H.G.W. WILEY and sons Ed., New-York, 1971, 207-223.

84 - RUBEN S. - Balanced alkaline dry cells. Trans. Electrochem. Soc., 1947, 92, 183-193.

85 - RUBEN S. - Sealed Zn-HgO cells for implantable cardiac pacemakers. Ann. N.Y. Acad. Sc., 1969, 167, 627-634.

86 - SALKIND AKJ., RADDI W. - Primary and secondary cells. Ann. N.Y. Acad. Sci., 1969, 167, 635-644.

87 - SKERFVING S., HANSSON A., LINDSTEN J. - Chromosome breakage in human subjects exposed to methylmercury through fish consumption. Arch. Envir. Hlth, 1970, 21, 133.

88 - SUMINO K. - Analysis of organic mercury compounds by gas chromatography. Kobe J. Med. Sci., 1968, 4, 131-148.

89 - TURNER M.D., MARSH D.O., RUBIO C.E. et coll. - Methyl mercury in population eating large quantities of marine fish. I Congreso internacional del mercurio, Univ. Barcelona, Barcelona, 1974, Tome II, 229-234.

90 - TOKUOMI H. - Medical aspects of Minamata disease. Rev. Intern. Océanogr. Med., 1969, XIII-XIV, 5-35.

91 - UI J. - Minamata disease and water pollution by industrial waste. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 1969, XIII-XIV, 37-43.

92 - UI J. - Mercury pollution of sea and fresh water. Its accumulation into water biomass. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 1971, XXII-XXIII, 79-124.

93 - UI J. - Mercury in the Adriatic. Mar. Pollut. Bull., 1971, 2, n° 4, 56-58.

94 - UTHE J.F., SOLOMON J., GRIFT B. - Rapid semi micromethod for the determination of methyl mercury in fish tissues. J. Ass. Off. Agric. Chem., 1972, 55, n° 3.

95 - VAN WANBEKE L. - Production, consommation et demande future de mercure dans le monde et dans la communauté européenne. I Congreso Internacional del Mercurio, Univ. Barcelona, Barcelona, 1974, Tome I, 65-92.

96 - VAN WANBEKE L. - Géochimie du mercure et pollution de l'environnement. I Congreso Internacional del Mercurio, Univ. Barcelona, Barcelona, 1974, Tome II, 81-91.

97 - VINAL G.W. - Les piles électriques. Dunod Ed., Paris, 1953, 311-330.

98 - WAKSMAN S.A., STOCKES J.L., BUTLER M.R. - Relation of bacteria to diatoms in sea water. J. mar. biol. Ass. U.K., 1970, 22, 359-373.

99 - WALKLEY A. - The potential and coulombic capacity of some galvanic cell systems. J. Electrochem. Soc., 1952, 99, n°1, 209c-214c.

100 - WESTERMARK T. - Mercury content in feathers of swedish birds form the past 100 years. Oikos, 1967, supp. 9, 39.

101 - WESTOO G. - Determination of methyl mercury compounds in food stuffs. Acta Chem. Scand., 1966, 20, 2131-37.

102 - WILLARD H.H. - Determination of mercury by reduction with hydrazin and Sn Cl_2. J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 569.

103 - WILLISTON S.H. - Mercury in the atmosphere. J. Geophys. Res., 1968, 73, n° 22, 7051-7055.

104 - WOOD J.M., SCOTT KENNEDY F., ROSEN C.G. - Synthesis of methyl mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. Nature, (Lond.), 1968, 220, 173-174.

105 - WOOD J.M. - Metabolic cycles for toxic elements in aquaeous systems. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 1973, XXXI-XXXII 7-16.

106 - YOSIZAWA S., TAKE HARA Z., NAMBA Y. - Studies on the mercuric oxide. Electrode II. The effect of various additives on the discharge reaction of the mercuric oxide electrode. J. Electrochem. Soc. Japan, 1962, 30, n° 4, E 185-E 192.

TABLE DES MATIERES

Pages

AVANT-PROPOS..... 1
INTRODUCTION..... 7

PREMIERE PARTIE - Le cycle naturel du mercure et la pollution mercurielle..... 25

Chapitre I : La méthylation du mercure dans la biosphère..... 27

I - Le cyle naturel du mercure dans la biosphère..... 27
II - La méthylation du mercure et son incorporation aux chaînes alimentaires..... 38

Chapitre II : La maladie de Minamata et ses conséquences toxicologiques..... 45

I - Minamata..... 45
II - Les conséquences de l'ingestion de méthyl mercure..... 50
III - Mécanisme pathogénique de la neurotoxicité du méthyl mercure..... 56
IV - Conclusion..... 61

Chapitre III : Les piles au mercure..... 65

I - Description des piles oxyde mercurique-zinc..... 66
II - Théorie des réactions chimiques..... 72
III - Emplois des piles..... 75

DEUXIEME PARTIE - Travaux personnels..... 81

Chapitre I : Isolement du mercure par voie humide..... 83

I - Ouverture de la pile et ses techniques..... 83
II - Récupération du mercure par voie manuelle..... 90
III - Récupération du mercure par voie chimique..... 96
IV - Conclusion..... 112

Chapitre II : Isolement du mercure par voie physicochimique..... 113

I - Conséquences du traitement de la pile par chauffage..... 113
II - Méthodologie employée..... 116
III - Conclusion..... 122

Chapitre III : Conditions de traitement envisageables. Mise en application du procédé..... 123

I - Théorie du problème..... 123
II - Conditions légales..... 128

CONCLUSIONS GENERALES..... 132
REFERENCES..... 136

° ° °